



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και

Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΟΙ ΡΥΠΟΙ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΜΑΤΟ ΓΙΟΛΑΝΤΑ

Χανιά, Ιούνιος, 2023

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για μη κερδοσκοπικό σκοπό, εκπαιδευτικού ή ερευνητικού χαρακτήρα, με την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για άλλη χρήση θα πρέπει να απευθύνονται προς το συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Πολυτεχνείου Κρήτης.



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Χημικών Μηχανικών και

Μηχανικών Περιβάλλοντος

Κατεύθυνση: Μηχανικών Περιβάλλοντος

ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΟΙ ΡΥΠΟΙ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΗΣ

ΜΑΤΟ ΓΙΟΛΑΝΤΑ

Τριμελής επιτροπή:

- 1. Καρατζάς Γεώργιος (Επιβλέπων Καθηγητής)**
- 2. Νικολαΐδης Νικόλαος**
- 3. Παρανυχιανάκης Νικόλαος**

Περίληψη

Η διπλωματική αυτή εργασία φέρει τον τίτλο 'Αναδυόμενοι ρύποι στα υπόγεια ύδατα' και αναλύει τις διάφορες ομάδες ρύπων αναδυόμενης απασχόλησης. Η έρευνα αυτή αναδεικνύει τη σοβαρότητα του προβλήματος των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα και προσφέρει μια εμβριθή μελέτη σχετικά με της πηγές, τη μεταφορά, τους κινδύνους για την υγεία και τις δυνατές λύσεις για αυτούς. Η εργασία αρχικά, απαριθμεί διάφορες ομάδες αναδυόμενων ρύπων, όπως τα φαρμακευτικά προϊόντα, τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, τα παρασιτοκτόνα, τις ορμόνες, τα ναουϊλικά, τις ενώσεις τρόπου ζωής (καφεΐνη και νικοτίνη) και τέλος τα βιομηχανικά προϊόντα. Εξετάζονται επίσης οι πηγές αυτών των ρύπων, διαχωρίζοντας τις σε σημειακές και μη σημειακές πηγές, περιλαμβανομένων της γεωργίας, των μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, των χώρων υγειονομικής ταφής αποβλήτων και των νοικοκυριών. Επιπλέον, η εργασία εξετάζει τους μηχανισμούς μεταφοράς των ρύπων προς τα υπόγεια ύδατα, συμπεριλαμβάνοντας τη διάχυση και τη διήθηση. Αναλύονται οι παράγοντες που επηρεάζουν αυτούς τους μηχανισμούς, όπως οι χαρακτηριστικές γεωλογικές ιδιότητες του εδάφους και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ρύπων. Ακόμη, παρουσιάζονται αναλυτικά έρευνες και παραδείγματα που αναφέρουν διεθνείς αλλά και εγχώριες περιπτώσεις εμφάνισης αυτών των ρύπων στα υπόγεια ύδατα. Ένα σημαντικό κομμάτι της εργασίας είναι η αξιολόγηση των κινδύνων για την υγεία που σχετίζονται με την παρουσία αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα. Τέλος, παρουσιάζονται μερικά μέτρα αντιμετώπισης των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα. Αναλύονται μέθοδοι απομάκρυνσης και επεξεργασίας των ρύπων, όπως η χρήση βιολογικών και φυσικοχημικών μεθόδων και τεχνολογιών. Η εργασία καταλήγει σε συμπεράσματα σχετικά με τη σοβαρότητα του προβλήματος της εμφάνισης αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα και την ανάγκη για συνεχή παρακολούθηση και προστασία τους. Επισημαίνονται οι σημαντικοί ρόλοι που παίζουν οι περιβαλλοντικές πολιτικές, οι νομοθεσίες και οι τεχνολογικές καινοτομίες στην αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος.

Abstract

This thesis is titled 'Emerging contaminants in groundwater' and analyses the different groups of emerging contaminants of emerging concern. This research highlights the importance of the problem of emerging contaminants in groundwater and offers an in-depth study on their sources, transport, health risks and possible remediation solutions. The paper first lists several groups of emerging contaminants such as pharmaceuticals, personal care products, pesticides, hormones, nanomaterials, lifestyle compounds (caffeine and nicotine) and lastly industrial products. The sources of these pollutants are also considered, distinguishing between point and non-point sources, including agriculture, wastewater treatment plants, landfills and households. In addition, the paper examines the mechanisms of transport of pollutants to groundwater, including diffusion and infiltration. The factors influencing these mechanisms are analysed, such as the characteristic geological properties of the soil and the physico-chemical characteristics of the pollutants. Furthermore, research and examples are presented in detail, reporting international and domestic cases of occurrence of these pollutants in groundwater. An important part of the paper is the assessment of the health risks associated with the presence of emerging contaminants in groundwater. Finally, some measures to address emerging contaminants in groundwater are presented. Methods of remediation and treatment of contaminants, such as the use of biological and physico-chemical methods and technologies, are analysed. The paper concludes on the seriousness of the problem of emerging pollutants in groundwater and the need for continuous monitoring and protection. The important roles played by environmental policies, legislation and technological innovations in addressing this problem are highlighted.

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Μερικές ομάδες αναδυόμενων ρύπων και παραδείγματα των ουσιών που ανήκουν σε κάθε ομάδα.

Πίνακας 2: Σχετικοί μεταβολίτες παράνομων και νόμιμων φαρμακευτικών προϊόντων με τις μητρικές τους ενώσεις και τις συγκεντρώσεις που έχουν εντοπιστεί στα υπόγεια ύδατα.

Πίνακας 3: Μεταβολίτες φυτοφαρμάκων που βρίσκονται στα υπόγεια ύδατα, από που προέρχονται και οι συγκεντρώσεις τους.

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις των Βιομηχανικών Ρύπων που έχουν ανιχνευθεί στα υπόγεια ύδατα σε $\mu\text{g/L}$.

Πίνακας 5: Φυσικοχημικές ιδιότητες (Log Kow, Sw, Gus) ανά ρύπο, ομάδα και κατηγορία.

Πίνακας 6: Ορισμένοι αναδυόμενοι ρύποι, η προέλευση τους και η επιμονή τους και βιοσυσσώρευση τους στα υπόγεια ύδατα.

Πίνακας 7: Πηγές, είδος πηγών και πιθανοί οδοί των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα της Ισπανίας

Πίνακας 9: Πληροφορίες για την εμφάνιση, την συγκέντρωση και την πιθανή τύχη των ρύπων, κυρίως από PPCPs και φυτοφαρμάκα σε διάφορα υπόγεια ύδατα στην Αφρική.

Πίνακας 10: Ποσοστά αποδοτικότητας απομάκρυνσης των ECs μέσω βιολογικών επεξεργασιών.

Κατάλογος διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Πιθανές πηγές και μονοπάτια των PCs στο περιβάλλον.

Διάγραμμα 2: Προσέγγιση ροής, μονοπατιών και πηγών των αναδυόμενων ρύπων ως προς τα υπόγεια και τα επιφανειακά ύδατα.

Διάγραμμα 3: Διαδρομές και τύχη των αστικών ρύπων από τα νοικοκυριά στο περιβάλλον.

Διάγραμμα 4: Οι συνήθεις μέθοδοι απόρριψης φαρμακευτικών προϊόντων.

Διάγραμμα 5,6: Συχνότητα ανίχνευσης και μέγιστες ανιχνευμένες συγκεντρώσεις στα υπόγεια ύδατα της Ευρώπης.

Διαγράμματα 7,8,9,10: Χρονοσειρές για επιλεγμένα πηγάδια και φυτοφάρμακα.

Διάγραμμα 11 : Χρονική κατανομή των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στο πόσιμο πηγάδι της κοιλάδας του Άδρα.

Διάγραμμα 12: Βασικές επιπτώσεις και βλαβερές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία των αναδυόμενων ρυπαντών.

Κατάλογος εικόνων

Εικόνα 1: Ευρωπαϊκός χάρτης των σημείων παρακολούθησης των υπογείων υδάτων. Σημείωση ότι λείπουν ορισμένες συντεταγμένες από την Αυστρία και την Πολωνία.

Εικόνα 2: Σχηματικό διάγραμμα που επεξηγεί τις πηγές, τις πιθανές διαδρομές, τη μοίρα και τις συνέπειες στην υγεία των νεοεμφανιζόμενων ρύπων (ECs) (το βέλος αντιπροσωπεύει διαφορετικές διαδρομές και το κόκκινο πεντάγωνο αντιπροσωπεύει διαφορετικές πηγές ρυπογόνων ουσιών).

Εικόνα 3: Πηγές και τύχη των ρυπογόνων ουσιών στα εδάφη.

Εικόνα 4: Περιοχή μελέτης ενός διασυνοριακού υδροφορέα (μεταξύ Ελλάδας, Τουρκίας και Βουλγαρίας) και θέσεις δειγματοληψίας. Τα κεφαλαία γράμματα Α, Β και Γ αντιπροσωπεύουν τις πειραματικές γεωτρήσεις, τα πηγάδια πόσιμου νερού και τα αρδευτικά πηγάδια, αντίστοιχα. Η αρίθμηση προσδιορίζει τα χωριά που βρίσκονται κοντά στις θέσεις δειγματοληψίας.

Περιεχόμενα

Περίληψη	4
Abstract	5
Κατάλογος πινάκων	6
Κατάλογος διαγραμμάτων	6
Κατάλογος εικόνων	7
Συντομογραφίες	10
1. Εισαγωγή	11
2. Τί σημαίνει Αναδυόμενος Ρύπος;	14
3. Τί ομάδες ρύπων περιλαμβάνουν οι Αναδυόμενοι Ρύποι;	16
3.1 Φαρμακευτικές ουσίες (PhACs)	18
3.2 Προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PCPs)	24
3.3 Παρασιτοκτόνα	27
3.4 Ορμόνες	30
3.5 Νανοϋλικά (NMs)	33
3.5.1 Μικροπλαστικά	34
3.6 Πρόσθετα Τροφίμων και Τεχνικά Γλυκαντικά	35
3.7 Ενώσεις τρόπου ζωής (Lifestyle)	37
3.8 Βιομηχανικές Ενώσεις	38
3.8.1 Αντιοξειδωτικά	38
3.8.2 Επιβραδυντικά φλόγας	38
3.8.3 Φαινόλες	39
3.8.4 Επιφανειοδραστικές ουσίες	39
3.8.5 Ιοντικά υγρά	39
3.8.6 Σιλοξάνες	39
4. Συσχέτιση των αναδυόμενων ρύπων με τα υπόγεια ύδατα	41
4.1 Φυσιολογικές Ιδιότητες των αναδυόμενων ρύπων	41
4.2 Τοξικότητα	45
4.3. Τύχη των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα	46
4.3.1 Διαδικασίες μετασχηματισμού των αναδυόμενων ρύπων	47
4.3.2 Επιμονή των αναδυόμενων ρύπων στο περιβάλλον των υπόγειων υδάτων	48
5. Τρόποι μεταφοράς των αναδυόμενων ρύπων στα Υπόγεια Ύδατα	50
5.1 Πηγές	52

5.2 Σημειακές Πηγές	55
5.3 Μη Σημειακές/ Διάχυτες Πηγές	58
6 Ανάλυση Εμφάνισης	61
6.1 Γεωργική Ρύπανση	61
6.1.1 Νιτρικά (NO_3^-)	62
6.1.2 Φώσφορος (P).....	63
6.1.3 Παρασιτοκτόνα	63
6.2 Γεωγενής Ρύπανση.....	64
6.2.1 Φθόριο (F).....	64
6.2.2 Αλατότητα.....	64
6.2.3 Μαγγάνιο (Mn).....	64
6.2.4 Βαρέα Μέταλλα	65
6.3 Αστική Ρύπανση	66
6.4 Ρύπανση από φαρμακευτικά απόβλητα	67
7 Διεθνείς Περιπτώσεις.....	69
7.1 Ευρώπη.....	69
7.2 Βόρεια Αμερική.....	75
7.3 Αφρική.....	76
7.4 Νέα Ζηλανδία	79
7.5 Ινδία.....	80
8. Εγχώριες Περιπτώσεις – Περιπτώσεις στην Ελλάδα	82
9. Κίνδυνοι και Επιπτώσεις στην Υγεία	85
10. Μέτρα Αντιμετώπισης.....	89
10.1 Τεχνολογίες Βιολογικής Επεξεργασίας	89
10.2 Τεχνολογίες Φυσικοχημικής επεξεργασίας	92
10.2.1 Συγκόλληση-κροκίδωση.....	92
10.2.2 Προσρόφηση ενεργού άνθρακα	92
10.2.3 Συμβατικές διαδικασίες οξείδωσης.....	93
10.2.4 Σύνθετες διεργασίες οξείδωσης.....	93
10.3 Επιπλέον μέτρα αντιμετώπισης για φαρμακευτικούς και οικιακούς αναδυόμενους ρύπους.....	95
11. Συμπεράσματα	96
Βιβλιογραφία.....	98

Συντομογραφίες

- **ECs (Emerging Contaminants):** Αναδυόμενοι Ρύποι
- **EOCs (Emerging Organic Contaminants):** Αναδυόμενοι Οργανικοί Ρύποι
- **PPCPs (Pharmaceuticals and Personal Care Products):** Φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας
- **WWTP (Waste Water Treatment Plant):** Εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων
- **CAFOs (Concentrated Animal Feeding Operations):** Συγκεντρωμένες μονάδες ζωοπαγωγής
- **EDs (Endocrine Disorders):** Ενδοκρινικοί διαταράκτες
- **MAR (Managed Aquifer Recharge):** Διαχειριζόμενη επαναφόρτιση υδροφόρου ορίζοντα
- **TP (Transformed Product):** Μεταβολίτης
- **PhACs (Pharmaceutical Activated Compounds):** Φαρμακευτικές ενεργές ουσίες
- **PCPs (Personal Care Products):** Προϊόντα προσωπικής φροντίδας
- **NMs (Nanomaterials):** Νανοϋλικά
- **PFCs (Perfluorinated compounds):** Υπερφθοριωμένες ενώσεις
- **VAs (veterinary antibiotics):** Κτηνιατρικά αντιβιοτικά
- **AC (Activated Carbon):** Ενεργός άνθρακας
- **MBC (Modified Biochar):** Τροποποιημένος biochar
- **CNTs (Carbon Nanotubes):** Νανοσωλήνες άνθρακα
- **APIs (Active pharmaceutical ingredients):** Δραστικά φαρμακευτικά συστατικά
- **NPs (nanoparticles):** Νανοσωματίδια
- **PBDEs (Polybrominated diphenyl ethers):** Πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες
- **CEC (Contaminant of Emerging Concern):** Ρύπος αναδυόμενης ανησυχίας
- **AOPs (Advanced Oxidation Processes):** Προηγμένες διεργασίες οξείδωσης
- **POPs (Persistent Organic Pollutants):** Επίμονοι οργανικοί ρύποι
- **DAs (Drugs of Abuse):** Φάρμακα κατάχρησης
- **DDT:** Διχλωροδιφαινυλτριχλωροαιθάνιο
- **DEET:** N,N-Διαιθυλ-μ-τολουΐδη ή διαιθυλτολουΐδη
- **EDTA:** Εθυλενδιαμινοτετρακλωροοξικό οξύ
- **UV:** Υπεριώδης ακτινοβολία

1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια η παγκόσμια ζήτηση σε καθαρό νερό συνεχίζει διαρκώς να αυξάνεται. Τουλάχιστον 2.5 εκατομμύρια άνθρωποι παγκοσμίως εξαρτώνται από τα υπόγεια ύδατα όσον αφορά την ικανοποίηση βασικών αναγκών, την πρόσβαση σε πόσιμο νερό αλλά και για άλλες χρήσεις, όπως η γεωργία και η βιομηχανία (Lopez *et al.*, 2015; UNESCO, 2015). Περίπου το 30% των πόρων γλυκού νερού παγκοσμίως αποτελούν τα υπόγεια ύδατα. Το ποσοστό αυτό είναι αντιπροσωπευτικό για το 97% των γλυκών υδάτων που είναι πιθανώς διαθέσιμα να εξυπηρετήσουν τις ανθρώπινες ανάγκες, δεδομένου ότι το 70% των πόρων γλυκού νερού είναι σε κατάσταση πάγου.

Ειδικότερα, η απαίτηση για την καλή ποιότητα τους έχει αυξηθεί και η παγκόσμια άντληση υπόγειων υδάτων έχει τουλάχιστον τριπλασιαστεί τις τελευταίες πέντε δεκαετίες (Van der Gun, 2012). Μεταξύ των χρονολογιών 1998 και 2002, το 35% των αντληθέντων υδάτων παγκοσμίως ήταν υπόγεια. Αντιθέτως, για τις αντλήσεις από το 1960 έως το 2010 εκτιμήθηκε ότι η ποσότητα υπογείων υδάτων ήταν 137 km³/ year (Döll *et al.*, 2012; De la Cruz *et al.*, 2013). Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, τα υπόγεια ύδατα παρέχουν αδιαμφισβήτητη την πιο αξιόπιστη πηγή ύδρευσης και άρδευσης στον κόσμο και επιβάλλεται η ανάλογη διαχείρισή τους (Postigo and Barceló, 2015). Επίσης, οι ροές και οι ποσότητες νερού στις λίμνες και τα ποτάμια στις πλείστες των περιπτώσεων τροφοδοτούνται από τα υπόγεια ύδατα. Επομένως είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την υγεία και ισορροπία των οικοσυστημάτων (Lapworth *et al.*, 2012a).

Η αειφόρος εκμετάλλευση των υπογείων υδάτων εξαρτάται σημαντικά από την συχνότητα αντλήσεων, την κλιματική αλλαγή, την συνεχώς αυξανόμενη ρύπανση-ρύπανση των υδάτων και την ανομοιόμορφη κατανομή τους στον πλανήτη (Wada *et al.*, 2010; Taylor *et al.*, 2013; Famiglietti, 2014; Hynds, Thomas and Pintar, 2014). Τις τελευταίες δεκαετίες, οι πηγές των υπογείων υδάτων μολύνονται/ ρυπαίνονται όλο και περισσότερο από χημικούς ή/και βιολογικούς ρύπους (Fogg and LaBolle, 2006; Schwarzenbach *et al.*, 2006).

Η Safe Drinking Water Act (SDWA) προσδιορίζει τον όρο «ρύπος» ως κάθε φυσική, χημική, βιολογική ή ραδιενεργή ουσία ή ύλη στο νερό. Αναφέρεται ότι το πόσιμο νερό ενδεχομένως να περιέχει πολύ μικρές ποσότητες από μερικούς ρύπους. Η παρουσία, ωστόσο, κάποιων ρύπων δεν υποδεικνύει απαραίτητα ότι το νερό αυτό αποτελεί κίνδυνο για την υγεία. Όμως κάποιοι από αυτούς τους ρύπους είναι επικίνδυνοι, εάν καταναλωθούν σε συγκεκριμένες ποσότητες (EPA, 2022).

Όπως στα επιφανειακά, έτσι και στα υπόγεια ύδατα η ποιότητα τους έρχεται αντιμέτωπη με τους λεγόμενους ρύπους αναδυόμενης απασχόλησης (CECs) ή αλλιώς αναδυόμενους ρύπους (ECs). Οι ECs, είναι συνήθως τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, παράνομα και νόμιμα φάρμακα και επιφανειοδραστικές ουσίες (Valdes-Abellan *et al.*, 2013). Έχουν εμφανιστεί στα υπόγεια ύδατα σε παγκόσμιο επίπεδο, αν και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις (ng/L έως μg/L) συγκριτικά με τα επιφανειακά ύδατα (Jurado *et al.*, 2012, 2014; Sui *et al.*, 2015). Ωστόσο, τα δεδομένα είναι ελάχιστα και δυσανάλογα κατανεμημένα σε παγκόσμια αλλά και τοπική κλίμακα (Lapworth *et al.*, 2012a; Sorensen *et al.*, 2015; K'oreje *et al.*, 2018). Δεν παύουν όμως να θέτουν μια νέα πρόκληση για τα προβλήματα της ποιότητας του νερού, καθώς οι επιπτώσεις

τους στην ισορροπία των βιοτόπων και στην υγεία των ανθρώπων ενδέχεται να είναι επικίνδυνες ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Τα τελευταία χρόνια, ο ρόλος, η σημασία και η συσχέτιση των πηγών με την εμφάνιση και την μεταφορά των ECs στα υπόγεια ύδατα είναι υπό επιστημονική αναζήτηση και πολλές σχετικές έρευνες προσπαθούν να καθορίσουν την τύχη των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα. Πληροφορίες σχετικές με ρύπους που προέρχονται από προϊόντα προσωπικής φροντίδας δημοσιεύθηκαν μόλις τα τελευταία 10 χρόνια. Οι ECs μπορεί να εμφανιστούν στα υπόγεια ύδατα σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από ng/L μέχρι mg/L, γεγονός που τους καθιστά δύσκολους στον εντοπισμό τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να χρειάζονται εξελιγμένες τεχνολογίες για να πραγματοποιηθεί ο εντοπισμός. Όμως, υπάρχουν τεχνικές, όπως η υγρή χρωματογραφία και η φασματομετρία μάζας που είναι ικανές να εντοπίσουν τους αναδυόμενους ρύπους και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (Postigo and Barceló, 2015).

Οι χημικές ενώσεις που θέτουν σε κίνδυνο την ποιότητα των υπόγειων υδάτων, μπορούν να φτάσουν στα υπόγεια ύδατα από μη σημειακές και σημειακές πηγές μόλυνσης-ρύπανσης. Οι μη σημειακές πηγές, (π.χ. η χρήση των λιπασμάτων στην γεωργία) είναι γενικά υπεύθυνες πηγές για την εκτενή αλλά όχι πολύ έντονη χημική μόλυνση-ρύπανση, καθώς τοπικά και πιο έντονα προβλήματα προέρχονται από σημειακές πηγές (π.χ. βιομηχανικές, εξορυκτικές εφαρμογές και οι χώροι υγειονομικής ταφής) (Postigo and Barceló, 2015).

Ο τρόπος μεταφοράς των αναδυόμενων ρύπων στο υπόγειο υδάτινο περιβάλλον, περιγράφεται με το απλό μοντέλο πηγής-οδού-υποδοχέα, στην πηγή αντιστοιχούν οι ECs αλλά και τα προϊόντα μετασχηματισμού τους. Η προσέγγιση με αυτό το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε από επιστήμονες, για να εντοπισθούν πιθανοί επικίνδυνοι ρύποι και να μελετηθεί με ακρίβεια η επιμονή τους αλλά και η πορεία τους, μέχρι να εισέλθουν στα υπόγεια ύδατα (Stuart et al., 2012a).

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η αξιολόγηση ρύπανσης του νερού βασίζεται στην Οδηγία-Πλαίσιο για τα Ύδατα (Water Framework Directive 2000/60/EK), η οποία καθιέρωσε ένα πλαίσιο για την κοινοτική δράση στον τομέα της πολιτικής των υδάτων. Συγκεκριμένα, για τα υπόγεια ύδατα, ένα ακριβές κείμενο γράφτηκε το 2006 (Οδηγία 2006/118/EK) και επανεξετάστηκε το 2014 (Οδηγία 2014/80/EE) σχετικά με την προστασία εναντίον της ρύπανσης και επιδείνωσης της ποιότητας των υπογείων υδάτων (Lopez et al., 2015). Οι οδηγίες αυτές θεσπίζουν περιβαλλοντικούς στόχους προστασίας των υπογείων υδάτων και όλων των οικοσυστημάτων γενικότερα που εξαρτώνται από τα υπόγεια ύδατα (Lapworth et al., 2012b).

Οι Ευρωπαϊκοί κανονισμοί εφάρμοσαν τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (Environmental Quality Standards, EQS) για ενώσεις προτεραιότητας (Οδηγία 2013/39/EE) και άλλους επιβεβαιωμένους ρύπους. Τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος, που δόθηκαν μόνο για τα εγχώρια επιφανειακά νερά και τα υδάτινα συστήματα των οικοσυστημάτων, είναι συγκεντρώσεις συγκεκριμένων ρύπων ή ομάδων ρύπων που δεν πρέπει να υφίστανται καθόλου, για να προστατεύεται η ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον. Πολλές ομάδες ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των αναδυόμενων ρύπων (ECs), δεν εμπεριέχονται σε καμία Οδηγία και είναι ακόμη ανεξέλεγκτοι (Lopez et al., 2015).

Ένας πρόσφατος κατάλογος (CCL-3), δημοσιεύθηκε από τον αμερικάνικο Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος, το 2009 και περιλαμβάνει υποψήφιες μολυσματικές και κυρίως οργανικές ουσίες που δεν υπόκεινται στον ίδιο βαθμό ρύθμισης. Μόλις τον Αύγουστο του 2011, η Ευρωπαϊκή Ένωση έθεσε όρια για 16 οριακές τιμές νέων ουσιών, συμπεριλαμβανομένων ECs, με βάση την Οδηγία- Πλαίσιο για τα ύδατα, κάποιες από αυτές τις ουσίες ήταν: αντιφλεγμονώδη φάρμακα, ιβουπροφαίνη και δικλοφενάκη, το συνθετικό αντισυλληπτικό αιθινολοιστραδιόλη, φυσική οιστραδιόλη οιστρογόνου (Lapworth *et al.*, 2012b).

Αυτή τη στιγμή όμως, με συνεχή έρευνα γίνεται μια σημαντική προσπάθεια και σκοπός της είναι η εκτίμηση των επιπτώσεων των αναδυόμενων ρύπων που ενδεχομένως να μολύνουν το υδάτινο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένων των υπογείων υδάτων απεικονίζοντας τους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία ή/και το περιβάλλον (Lopez *et al.*, 2015). Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές προσπάθειες από πολλές χώρες ώστε να μελετηθεί η εμφάνιση, η πηγή και η μοίρα των ECs, βάζοντας σε προτεραιότητα τις ενώσεις που υπάρχουν ενδεδειγμένες πιθανότητες να θέτουν σε κίνδυνο το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Πιο συγκεκριμένα, στις Η.Π.Α. οι US Geological Survey, National Oceanic and Atmospheric Administration, US Environmental Protection Agency και το Υπουργείο Άμυνας έχουν χρηματοδοτήσει μια σειρά προγραμμάτων για τις έρευνες σχετικά με τους αναδυόμενους ρύπους παράλληλα με τα προγράμματα που χρηματοδοτήθηκαν από την Ευρωπαϊκή Ένωση στα πλαίσια της μελέτης αυτής (Lapworth *et al.*, 2012b).

2. Τί σημαίνει Αναδυόμενος Ρύπος;

Μια σημαντικά μεγάλη ποσότητα συνθετικών οργανικών ενώσεων χρησιμοποιείται από την κοινωνία μας καθημερινά για διαφορετικούς σκοπούς και σε μεγάλες ποσότητες, όπως είναι η παραγωγή - συντήρηση τροφίμων, οι βιομηχανικές διαδικασίες παραγωγής και η υγειονομική περίθαλψη ανθρώπων και ζώων (Lapworth *et al.*, 2012b). Το τελευταίο διάστημα έχει παρατηρηθεί σημαντική αύξηση περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος για την παρουσία των λεγόμενων αναδυόμενων οργανικών ρύπων (ECs), τόσο στο χερσαίο, όσο και στο υδάτινο περιβάλλον, αφού η τύχη τους στο παγκόσμιο περιβάλλον και η πιθανή τους (οικο)τοξικότητα είναι άγνωστη. Ειδικότερα, η ρύπανση των υπογείων υδάτων από τους ρύπους αυτούς, δημιουργεί έντονη αναταραχή, καθώς είναι ελάχιστα μελετημένη και κατανοητή σε σύγκριση με άλλους πόρους του γλυκού νερού (Lapworth *et al.*, 2012b).

Ο όρος ρύποι αναδυόμενης απασχόλησης ή CECs (contaminants of emerging concern), υπάρχει σε ευρύτερη χρήση από τις αρχές του 2000 και κέρδισε δημοτικότητα με την ορολογία «Αναδυόμενοι Ρύποι» (ECs) (Sedlak, David L., *et al.*, 2000). Ο όρος αυτός έχει οριστεί σε γενικές γραμμές ως εξής: Είναι μια χημική ουσία για την οποία υπάρχουν αυξανόμενες συγκεντρώσεις που σχετίζονται με πιθανούς κινδύνους στην ανθρωπότητα και στην οικολογική αρμονία.

Αξίζει να σημειωθεί ότι εντός της ευρείας κατηγορίας των ECs που παρακολουθούνται, υπηρεσίες και οργανισμοί έχουν ευρέως διαφορετικούς ορισμούς για το τί είναι πραγματικά ένας Αναδυόμενος Ρύπος. Ωστόσο, ένας ικανοποιητικός ορισμός μπορεί να θεωρηθεί ο παρακάτω: Αναδυόμενοι Οργανικοί Ρύποι (ECs) είναι οι οργανικοί ρύποι που έως τώρα, δεν περιλαμβάνονται στα προγράμματα συνήθους παρακολούθησης σε ευρωπαϊκό επίπεδο και οι οποίοι ενδέχεται να είναι υποψήφιοι για μελλοντική ρύθμιση, ανάλογα πάντα με την έρευνα σχετικά με την (οικο)τοξικότητα τους και τις πιθανές επιπτώσεις στην υγεία (Dulio *et al.*, 2018).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, ενδέχεται οι Αναδυόμενοι Οργανικοί Ρύποι των προηγούμενων δεκαετιών να μην αναγνωρίζονται πια ως αναδυόμενοι.

Οι ECs διακρίνονται, γενικότερα, σε ρύπους που έχουν εμφανιστεί σχετικά πρόσφατα (τα τελευταία 10 χρόνια) και σε ρύπους που προϋπήρχαν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα αλλά οι συγκεντρώσεις τους έχουν αυξηθεί σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια.

Οι ECs αποτελούνται σε γενικές γραμμές από φαρμακευτικά προϊόντα, παρασιτοκτόνα, φυτοφάρμακα, ενώσεις τρόπου ζωής (όπως η νικοτίνη και η καφεΐνη), προϊόντα προσωπικής φροντίδας, βιομηχανικά προϊόντα και παρα-προϊόντα, προσθετικά τροφίμων, εκροές από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, επιβραδυντικά φλόγας, ορμόνες και ιοντικά υγρά (Stuart *et al.*, 2012a). Τα προϊόντα αυτά περιέχουν χημικές ουσίες που είναι νέες ή δεν έχουν ακόμη αναγνωριστεί, με αποτέλεσμα να μην υπόκεινται σε ρυθμιστικό έλεγχο. Ένας από τους λόγους για τους οποίους εντοπίζουμε νέους ρύπους είναι γιατί σκοπεύουμε να ενσωματώσουμε καλύτερες μεθόδους μείωσης της συγκέντρωσης των ήδη υπαρχόντων (Boxall, 2012).

Παρόλο που οι ρύποι έχουν ανακαλυφθεί νωρίτερα, ο εντοπισμός μεγαλύτερων συγκεντρώσεων συμβαίνει, γιατί παρουσιάζονται νέες πηγές από τον άνθρωπο ή το οικοσύστημα. Το αρσενικό και οι υπερφθοριωμένες ενώσεις (PFCs) είναι παραδείγματα αναδυόμενων ρύπων που ήταν γνωστοί αλλά η σοβαρότητα των αρνητικών τους επιδράσεων ανακαλύφθηκε μετά από δεκαετίες έκθεσης μέσω εμπορικών και βιομηχανικών δραστηριοτήτων (Fromme *et al.*, 2009). Οι αρνητικές επιδράσεις είναι πλέον ορατές αλλά όχι αρκετά μελετημένες. Η Halden (2015) ανακαλύπτει ότι οι αναδυόμενοι ρύποι φεύγουν από την αφάνεια και εμφανίζονται στο ύψος του ενδιαφέροντος μεταξύ μιας περιόδου που διαρκεί 14 χρόνια.

Η πολυπλοκότητα στην διαχείριση των ECs προκύπτει από την σπουδαιότητα του προβλήματος, η οποία είναι η ραγδαία εξάπλωση των ρύπων αυτών στον χρόνο και η φαρδιά κατανομή τους στο περιβάλλον. Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές έρευνες και μελέτες σχετικά με τους ECs που βοηθούν στη ρύθμισή τους, οι οποίες έγιναν διαθέσιμες τα τελευταία χρόνια. Μία έρευνα για τις μελέτες και τα επιστημονικά κείμενα που δημοσιεύτηκαν σχετικά με τους ECs στη βάση δεδομένων του Web of Science (πρόσβαση 5 Ιανουαρίου 2016) δείχνει ότι 2800 άρθρα είχαν δημοσιευθεί με θεματολογία τους αναδυόμενους ρύπους ή ρύπους αναδυόμενης απασχόλησης και παρατηρείται ότι η συχνότητα δημοσίευσης αυξάνεται σημαντικά μεταξύ των χρονολογιών 1990 και 2015. (Lapworth *et al.*, 2015).

Όσο τα δεδομένα για τους περιβαλλοντικούς κινδύνους αυξάνονται, τόσο αυξάνονται και οι κατηγορίες από συγκεκριμένους, επικίνδυνους ECs, οι οποίοι προς το παρόν είναι εκτιμώμενοι στο σύνολο τους παραπάνω από 40.000 ουσίες. Υπολογίζεται επίσης ότι έξι νέοι ρύποι από τους ECs πιθανόν να εντάσσονται στο παγκόσμιο χημικό απόθεμα καθημερινά (Diamond *et al.*, 2011)

3. Τί ομάδες ρύπων περιλαμβάνουν οι Αναδυόμενοι Ρύποι;

Στο μοντέλο πηγή- οδός- υποδοχέας, που περιγράφει την μεταφορά των ECs στα υπόγεια ύδατα, η πηγή μπορεί να περιλαμβάνει νέους αναγνωρισμένους ρύπους από καλά μελετημένες έρευνες, όπως τα παρασιτοκτόνα. Τα παρασιτοκτόνα, είναι ενδεχομένως από τους πιο μελετημένους ρύπους που ανήκουν στην κατηγορία των ECs. Άλλοι ρύποι αυτής της κατηγορίας είναι οι ρύποι που προέρχονται από αγροτικές διαδικασίες και από παραγωγές τροφίμων. Έχουν ερευνηθεί ελάχιστα στα υπόγεια ύδατα αλλά η πορεία τους προς αυτά είναι καλά μελετημένη. Επιπλέον, ομάδες που περιλαμβάνουν οι ECs είναι προϊόντα προσωπικής φροντίδας, φαρμακευτικά προϊόντα, ορμόνες και μια πλατιά κατηγορία βιομηχανικών προϊόντων. Μερικοί από αυτούς τους ρύπους ενδέχεται να έχουν επιρροή στην ανθρώπινη ή οικολογική ευημερία και αποτελεί πλέον ανάγκη η καλύτερη κατανόηση τους (Stuart et al., 2012a).

Τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας είναι ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα ρύπων που υπήρχαν στα υδάτινα οικοσυστήματα για μεγάλο χρονικό διάστημα αλλά τα τελευταία χρόνια έχει ξεκινήσει η αναγνώρισή τους και η μελέτη της εμφάνισής τους. Επιβεβαιωμένα, οι ECs αποτελούνται από μια τεράστια κατηγορία ποικίλων ομάδων (Daughton, 2005). Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ορισμένες ομάδες αναδυόμενων ρύπων και παραδείγματα αυτών (Stefanakis and Becker, 2020).

Ομάδες ECs	Παραδείγματα
<ul style="list-style-type: none">Φαρμακευτικές ουσίες	
Ανθρώπινα και κτηνιατρικά αντιβιοτικά	Τριμεθοπρίμη, ερυθρομυκίνη, αμοξικιλίνη, λινκομυκίνη, σουλφαμεθαξαζόλη, χλωραμφενικόλη
Αναλγητικά, αντιφλεγμονώδη	Ιβουπροφαίνη, δικλοφενάκη, παρακεταμόλη, κωδεΐνη, ακεταμινοφαίνη, ακετυλοσαλικυλικό οξύ, Fenoprofe
Ψυχιατρικά	Διαζεπάμη, καρβαμαζεπίνη, πριμιδόνη, σαλβουταμόλη
β-blockers	Μετοπρολόλη, προπρανολόλη, τιμολόλη, ατενολόλη, σοταλόλη
Ρυθμιστές λιπιδίων	Bezafibrate, clofibric acid, fenofibric acid, etofibrate, gemfibrozil
Ακτίνες X-ray	Ιοπρομίδη, ιοπαμιδόλη, διατριζωικό
<ul style="list-style-type: none">Προϊόντα προσωπικής φροντίδας	
Αρώματα	Νίτρο, πολυκυκλικοί και μακροκυκλικοί μόσχοι, φθαλικές ενώσεις
Αντηλιακά	Βενζοφαινόνη, μεθυλοβενζυλιδενο καμφορά
Εντομοαπωθητικά	N,N-δισυλοτολουαμίδιο

EDCs	Οκτυλφαινόλες, εννεϋλοφαινόλες, Δι(2-αιθυλεξυλ)φθαλικός εστέρας (DEHP)
Ορμόνες και στεροειδή	Οιστραδιόλη, οιστρόνη, οιστριόλη, διαιθυλοοιστιλβεςτρόλη (DES)
• Υπερφθοριωμένοι ρύποι	Σουλφονικά υπερφθοροκτανικά (PFOs), υπερφθοροκτανοϊκό οξύ (PFOA)
Τασιενεργά και μεταβολίτες τους	Αιθοξυλικές αλκυλοφαινόλη, 4-εννεϋλοφινόλη, 4-οκτυλοφαινόλη, καρβοξυλικές αλκυλοφαινόλη
Επιβραδυντικά φλόγας	Πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (PBDEs): πολυβρωμονωμένα διφαινύλια (PBBs) – πολυβρωμονωμένες διβενζο-π-διοξίνες (PBDDs) – πολυβρωμονωμένα διβενζοφουράνια (PBDFs), Τετραβρωμο διφαινόλη Α, C10-C13 χλωροαλκάνια, Τρις (2-χλωροαιθυλ)φωσφορικό, Εξαβρωμοκυκλοωδεκάνια (HBCD)
• Βιομηχανικά πρόσθετα	Χηλικοί παράγοντες (EDTA), αρωματικά σουλφονικά
Πρόσθετα βενζίνης	Διακυλαιθέρες, Μεθυλ-τ-βουτυλαιθέρας (MTBE)
Αντισηπτικά	Triclosan, χλωροφένιο

Πίνακας 1: Μερικές ομάδες αναδύομένων ρύπων και παραδείγματα των ουσιών που ανήκουν σε κάθε ομάδα (Stefanakis and Becker, 2020).

Επιπλέον, οι ECs μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση τις ιδιότητες τους στις εξής κατηγορίες:

- **Με βάση την τοξικότητα και την επίδραση τους στο περιβάλλον:**
 - CMR (καρκινογενή, μεταλλαξιογόνα, τοξικά στην αναπαραγωγή)
 - EDs (ενδοκρινικές διαταράξεις)
- **Με βάση τις περιβαλλοντικές τους ιδιότητες (ευκολία αποδόμησης ή λιποδιαλυτότητα) :**
 - PBT (Επιμονή, Βιοσυσσώρευση, Τοξικότητα)
 - VPnB (έντονη επιμονή, έντονη βιοσυσσώρευση)
 - POP (Επίμονοι οργανικοί ρύποι)
- **Με βάση το είδος προβλεπόμενης χρήσης:**
 - PPCPs (Φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας) (Daughton, 2005).

3.1 Φαρμακευτικές ουσίες (PhACs)

Τα φαρμακευτικά προϊόντα έχουν αδιαμφισβήτητα τεράστια σημασία στην παγκόσμια υγεία, λόγω της χρήσης τους στην πρόληψη, διάγνωση και θεραπεία, τόσο στην ανθρώπινη όσο και στην κτηνιατρική αλλά και στην γεωργική χρήση. Έτσι, ένα τεράστιο ποσό διαφορετικών φαρμακευτικών ουσιών έχει αναπτυχθεί και η χρήση τους έχει εμφανίσει σημαντική αύξηση τις τελευταίες δεκαετίες. Ο σκοπός που εξυπηρετούν τα φαρμακευτικά προϊόντα είναι να θεραπεύουν ασθένειες, να βελτιώνουν την ποιότητα της ζωής και να αυξάνουν τον μέσο όρο διάρκειας της (Shah and Rather, 2021).

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization WHO), ως φάρμακο ορίζεται «κάθε ουσία ή φαρμακευτικό προϊόν για ανθρώπινη ή κτηνιατρική χρήση είναι επιθυμητό να τροποποιεί ή να εξετάζει τα ψυχολογικά συστήματα ή τις παθολογικές καταστάσεις με απώτερο σκοπό το όφελος του παραλήπτη» (Shah and Rather, 2021). Οι φαρμακευτικές ενώσεις συνήθως διακρίνονται σε δραστικά φαρμακευτικά συστατικά (Active Pharmaceutical Ingredients (APIs)) και στους μεταβολίτες (TPs) (Cunningham, Binks and Olson, 2009).

Κάθε χρόνο παράγονται πάνω από 4000 φαρμακευτικές ενώσεις (PhACs) με στόχο την ιατρική φροντίδα ανθρώπων και ζώων. Όμως, οι φαρμακευτικές ενώσεις και τα υπολείμματα τους είναι πλέον αναγνωρισμένοι ως αναδυόμενοι ρύποι (ECs), καθώς η παρουσία τους στα παγκόσμια ύδατα απειλεί το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία (Fekadu et al. 2019, Ivetic et al. 2014, Lee et al. 2017, Mirzaei et al. 2016, Rodriguez et al. 2017, Tijani et al. 2013).

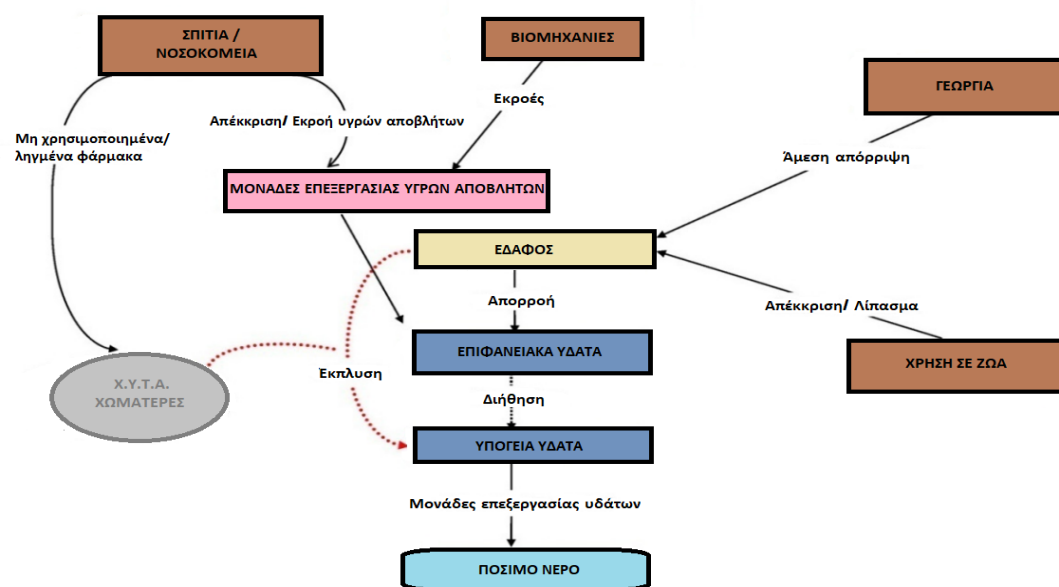
Στις μέρες μας τα ενεργά φαρμακευτικά συστατικά (Active Pharmaceutical Ingredients) και οι μεταβολίτες που προκύπτουν από την βιομετατροπή τους, δεν είναι ακόμη επαρκώς μελετημένα. Έτσι, η βιοσυσσώρευση που δημιουργείται προκαλεί σημαντικές συνέπειες στο οικοσύστημα (Arnold et al., 2013). Αυτοί οι ρύποι εισέρχονται στο περιβάλλον πολλά χρόνια αλλά σχετικές έρευνες που αφορούν τις αρνητικές επιπτώσεις τους στα ύδατα έχουν αρχίσει να διεξάγονται πρόσφατα. (Kümmerer, 2010).

Όταν τα PhACs μεταβολίζονται, δέχονται ανατομικές αλλαγές, που ενδέχεται να διαφέρουν σε φαρμακευτικές, χημικές και τοξικολογικές ιδιότητες από τα πρωτότυπα προϊόντα τους (Boxall, 2004; Ortiz de García et al., 2013). Επίσης, οι μέθοδοι διαχείρισης είναι πιθανόν να ευθύνονται στον μεταβολισμό των PhACs. Για παράδειγμα, εάν η ουσία λαμβάνεται μέσω στοματικής χρήσης ή χορηγείται δερματικά, υπάρχει διαφορά στο πως μεταβολίζεται. Δυο σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν τον μεταβολισμό τους είναι: η φαρμακοδυναμική και η φαρμακοκινητική. Η φαρμακοδυναμική περιγράφει την επιρροή που έχει το φάρμακο στο σώμα συμπεριλαμβανομένων της θεραπείας, των παρενεργειών, των συγκεντρώσεων και των μηχανισμών αλληλεπίδρασης με άλλα φάρμακα. Η επιρροή που έχει ο παραλήπτης στο φάρμακο είναι η φαρμακοκινητική και οι ανάλογοι τομείς όπως η απορρόφηση, η διανομή, ο μεταβολισμός, η απόρριψη και ο χρόνος που χρειάζεται να επεξεργαστεί το φάρμακο (Khetan and Collins, 2007).

Αυτοί οι ECs επιμένουν να υφίστανται και να φέρουν κινδύνους, εξαιτίας και της χαμηλής τους ικανότητας στην βιοδιάσπαση. Αυτό συνεπάγεται με την αύξηση του προβληματισμού σχετικά με την τοξικότητα τους και τους πιθανούς κινδύνους στο περιβάλλον, στον άνθρωπο και την υδάτινη ζωή. (Solis-Casados et al. 2017).

Τα φαρμακευτικά προϊόντα εισέρχονται στο περιβάλλον κυρίως ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων: μέσω ακούσιας απέκκρισης ή εκούσιας αποβολής ληγμένων, ανεπιθύμητων, ή μη χρησιμοποιημένων φαρμάκων (Daughton and Ruhooy, 2008). Συγκεκριμένα, οι κύριες συνεργαζόμενες πηγές των PhACs στο περιβάλλον είναι λόγω της ανθρώπινης (νοσοκομεία / νοικοκυριό) ή κτηνιατρικής χρήσης και απόρριψης (Lee et al. 2017, Pavithra et al. 2017, Wu et al. 2012), (π.χ. η γεωργία, η βιομηχανική παραγωγή ή απόρριψη επεξεργασμένων λυμάτων, οι διαρροές από χώρους υγειονομικής ταφής, τα σηπτικά συστήματα, οι αποχετευτικοί αγωγοί αλλά και η απορροή ζωικών αποβλήτων) (Fram and Belitz, 2011). Η χρήση λάσπης και κοπριάς, που αποβάλλουν τα ζώα και χρησιμοποιούνται στις υδατοκαλλιέργειες, μπορούν επίσης να θεωρηθούν ως πηγές για την ρύπανση των υπογείων υδάτων (Torpp et al., 2010).

Προς το παρόν, δεν υπάρχει συγκεκριμένη μέθοδος αφαίρεσης φαρμακευτικών προϊόντων από τα λύματα και η πλειοψηφία των μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αδυνατεί να υλοποιήσει την αφαίρεση των εντοπιζόμενων συγκεντρώσεων. (Bologna, Ismail, Salim, & Matsuur, 2009).



Διάγραμμα 1: Πιθανές πηγές και μονοπάτια των PCs στο περιβάλλον (Shah and Rather, 2021).

Τα PhACs που έχουν ανιχνευθεί στα επιφανειακά και στα υπόγεια ύδατα και σχετίζονται με την απόρριψη των λυμάτων περιλαμβάνουν:

1. Κτηνιατρικά και ανθρώπινα αντιβιοτικά (τετρακυκλίνη, ερυθρομυκίνη, σιπροφλαξασίνη, σουλφαμεθοξαζόλη).
2. Λοιπά συνταγογραφούμενα φάρμακα (κωδεΐνη, σαλβουταμόλη, καρβαμαζεπίνη).

3. Μη συνταγογραφούμενα φάρμακα (ακεταμινοφαίνη δηλαδή παρακεταμόλη)
4. Ιωδιώμενα μέσα αντίθεσης ακτίνων Χ (ιωπρομίδη, iopamidol)

Σύμφωνα με μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε στην Γερμανία τα PhACs, που έχουν εντοπιστεί στα υπόγεια ύδατα, βρίσκονται σε συγκεντρώσεις έως και μικρογραμμάρια ανά λίτρο (μg/L).

Τα πιο διαδεδομένα φαρμακευτικά προϊόντα που έχουν αναφερθεί να βρίσκονται στα υπόγεια ύδατα είναι τα εξής:

α) το κλοφιβρικό οξύ (7.3 μg/l): ένας βιολογικά ενεργός μεταβολίτης των φαρμάκων που μειώνουν τα λιπίδια κλοφιμπράτη (Salgado, R, 2012),

β) η δικλοφαινάκη ή δικλοφενάκη (μg/L): πωλείται με την επωνυμία Voltaren μεταξύ άλλων, είναι μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (ΜΣΑ ή NSAID) που χρησιμοποιείται για την θεραπεία του πόνου και των φλεγμονωδών παθήσεων όπως η ουρική αρθρίτιδα (Chung, CH, 2017).

γ) η ιβουπροφαίνη (ibuprofen) (0.2 μg/l): είναι ένα παράγωγο του προπιονικού οξέος μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (ΜΣΑΦ) με αναλγητική, αντιφλεγμονώδη και αντιπυρετική δράση (Thomas and Langford, 2007).

Τα PhACs που υπάρχουν στα υπόγεια ύδατα, μπορούν να καταταχθούν στις εξής κατηγορίες:

1. Αναλγητικά
2. Αντιφλεγμονώδη
3. Ρυθμιστές λιπιδίων
4. Ψυχιατρικά φάρμακα
5. Αντιβιοτικά
6. Βαρβιτουρικά
7. Διουρητικά
8. Αντιδιαβητικά
9. Αντικαρκινικά
10. Αντιμυκητιασικά
11. Αναισθητικά
12. Αντισηπτικά κ.α.

(Jurado *et al.*, 2012).

Σχετικά με τα αντιβιοτικά, τα πιο διερευνημένα και αυτά που έχουν εντοπιστεί στα υπόγεια ύδατα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε πολλές σχετικές έρευνες είναι τα σουλφοναμίδια. Η ουσία που περιέχουν είναι η σουλφαμεθοξαζόλη και συγκεκριμένα, μελέτες αναφέρουν ότι μεγάλες συγκεντρώσεις σουλφοναμιδίων (10μg/L - 1 mg/L) βρέθηκαν στα υπόγεια ύδατα σε περιοχές που βρίσκονται κοντά σε χώρους υγειονομικής ταφής (Sui *et al.*, 2015).

Τα αντιβιοτικά είναι μια ομάδα φαρμάκων ευρέως συνταγογραφημένα για την αντιμετώπιση λοιμώξεων που οφείλονται στην εισβολή βακτηρίων στον οργανισμό αλλά και για λόγους πρόληψης, τόσο στον άνθρωπο, όσο και στα ζώα (Kümmerer, 2009). Είναι δηλαδή, φάρμακα φυσικής ή συνθετικής προέλευσης που έχουν την ικανότητα να σκοτώνουν (βακτηριοκτόνα) ή να περιορίζουν την βακτηριακή ανάπτυξη

(βακτηριοστατικό). Επίσης, μερικά αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται ως παράγοντες που προάγουν την ανάπτυξη στην κτηνοτροφία (Zhao *et al.*, 2015) και στις υδατοκαλλιέργειες (Li *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2014).

Ενώ τα πρώτα αντιβιοτικά ήταν φυσικής προέλευσης (π.χ. η πενικιλίνη που παράγεται από το πενικίλλιο το χρυσογόνο), τελευταία παράγονται σε εργαστήρια από χημικές συνθέσεις ή ημισυνθέσεις μέσω χημικών τροποποιήσεων φυσικών ενώσεων (Kovalakova *et al.*, 2020). Τ' αντιβιοτικά μπορούν να αφεθούν στο υδάτινο περιβάλλον σαν μεταβολίτες από διάφορες πηγές. Η απόρριψη των αντιβιοτικών και των μεταβολιτών τους γίνεται μέσω κοπράνων και ούρων που οδηγούνται σε ειδικές μονάδες επεξεργασίας λυμάτων οι οποίες δεν είναι πλήρως ικανές να εξαλείψουν τέτοιου είδους φαρμακευτικούς ρύπους (Mello *et al.*, 2022).

Θεωρούνται αναδυόμενοι ρύποι σημαντικής απασχόλησης, επειδή η αθροιστική τοξική επιρροή τους στα υδάτινα οικοσυστήματα δεν είναι προς το παρόν καλά μελετημένη και η επίμονη παρουσία τους οδηγεί στην ανάπτυξη απρόθυμων αντιβιοτικών βακτηρίων. Επιπλέον, τα αντιβιοτικά μπορούν να δράσουν ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις αλλάζοντας την φυσική μικροβιακή ποικιλία στα υδάτινα οικοσυστήματα (Chiesa *et al.*, 2018). Για αυτούς τους λόγους, η μελέτη της παρουσίας τους στο υδάτινο περιβάλλον, κρίνεται σημαντική για την εκτίμηση του κινδύνου των ρύπων αυτών στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία (Gaw, Thomas and Hutchinson, 2014; Martínez-Morcillo *et al.*, 2020).

Σύμφωνα με την αναφορά του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (World Health Organization) για την παρακολούθηση της κατανάλωσης των αντιβιοτικών, η χρήση αντιβιοτικών διαφορετικών κατηγοριών από τους ανθρώπους, μεταβάλλεται σημαντικά από χώρα σε χώρα (World Health Organization, 2018; Baralla *et al.*, 2021).

Όσον αφορά τα κτηνιατρικά αντιβιοτικά, η εμφάνιση τους στα υπόγεια ύδατα γεωργικών περιοχών ή και γύρω από εγκαταστάσεις εκτροφής γενικότερα δείχνει να είναι πιο έντονη και αισθητή σε σύγκριση με τα αστικά υπόγεια ύδατα. Τα σουλφοναμιδικά αντιβιοτικά που εντοπίζονται σε αυτές τις περιοχές χρησιμοποιούνται με σκοπό να θεραπεύουν λοιμώξεις στην εντατική κτηνοτροφία. Η συχνή χρήση κοπριάς ζώων σε καλλιέργειες είναι η πιο συχνή οδός εισόδου αυτών των ουσιών στα υπόγεια ύδατα (Postigo and Barceló, 2015; Sui *et al.*, 2015).

Ο Οργανισμός Ελέγχου Φαρμάκων και Τροφίμων (Food and Drug Administration) έχει παροτρύνει την εξάλειψη της χρήσης των αντιβιοτικών για μεγάλες παραγωγές. (FDA, 2009; Pew Trusts, 2014)

Αντιφλεγμονώδη και αναλγητικά φάρμακα (ιβουπροφαίνη, δικλοφενάκη παρακεταμόλη) στα υπόγεια ύδατα εντοπίζονται με μεγαλύτερη συχνότητα. Αυτό οφείλεται στην συχνή κατανάλωση τους σε καθημερινή βάση (Postigo and Barceló, 2015).

Η Ευρώπη έχει προσεγγίσει διαφορετικά τα PhACs. Αυτό βασίζεται στο γεγονός ότι, από το 1990 υπήρχαν οδηγίες για φαρμακευτικά προϊόντα που προορίζονταν για ανθρώπινη και κτηνιατρική χρήση. Οι οδηγίες αυτές παρείχαν ένα γενικό πλαίσιο πρόβλεψης περιβαλλοντικών επιπτώσεων, εκτιμήσεις των συνεπειών της χρήσης φαρμάκων και διατέθηκαν (οικο)τοξικολογικά δεδομένα. (Koschorreck and Hickmann, 2008).

Απεναντίας, η χρήση παράνομων φαρμάκων έχει κερδίσει το παγκόσμιο ενδιαφέρον εξαιτίας των αρνητικών συνεπειών στην ανθρώπινη υγεία και στην ευημερία της κοινωνίας.

Όταν αναφερόμαστε στα παράνομα φάρμακα, αναφερόμαστε στα φάρμακα τα οποία η μη-ιατρική τους χρήση έχει απαγορευτεί από το νόμο και κυρίως ανήκουν στις κατηγορίες οπιούχων ουσιών (π.χ. κοκαΐνη, κάνναβη, αμφεταμίνη και οι μεταβολίτες τους). Τα χημικά, που συνδέονται με αυτά τα παράνομα φάρμακα, συμπεριλαμβανομένων των πρόδρομων ουσιών και υποπροϊόντων τους, είναι συχνά παράνομα θαμμένα στο έδαφος ή σε εγκαταστάσεις διαχείρισης δημόσιων λυμάτων ή διατίθενται σε νιπτήρες - τουαλέτες και ύστερα εισέρχονται σε εγκαταστάσεις αποχέτευσης. Έχουν διεξαχθεί αρκετές μελέτες σχετικές με αυτά τα παράνομα φάρμακα και τα αποτελέσματά τους δείχνουν ότι ένας μεγάλος αριθμός αυτών μπορεί να εξαλειφθεί από μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Αναλυτικότερα, η αφαίρεση παράνομων φαρμάκων από τις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ήταν γενικά μεγαλύτερη από το 50%, εκτός όμως από τις μονάδες που χρησιμοποιούν πρωτογενή διαχείριση (Bell *et al.*, 2011; Castiglioni, Zuccato and Fanelli, 2011; Richardson, 2012).

Με προχωρημένες τεχνολογικές μεθόδους πραγματοποιείται πλέον ο εντοπισμός των φαρμακευτικών προϊόντων σε επιφανειακά, υπόγεια, επεξεργασμένα και πόσιμα ύδατα που αποτελούν πλέον σοβαρό κίνδυνο για αυτά. Οι μέθοδοι αυτοί είναι: αέρια χρωματογραφία με φασματομετρία μάζας (GC-MS) ή διαδοχική φασματομετρία μάζας (GC-MS/MS) και υγρή χρωματογραφία με φασματομετρία μάζας (LC-MS) ή διαδοχική φασματομετρία μάζας (LC-MS/MS), η οποία μπορεί να ανιχνεύσει φαρμακευτικά προϊόντα στο νερό σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (μέχρι ng/L) (Fatta *et al.*, 2007).

Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τα πιο διαδεδομένα φαρμακευτικά προϊόντα καθώς και τα πιο διαδεδομένα παράνομα φάρμακα με τους αντίστοιχους μεταβολίτες τους και τα αντιβιοτικά που έχουν αναφερθεί να βρίσκονται στα υπόγεια ύδατα τις τελευταίες δεκαετίες μαζί με τις συγκεντρώσεις τους σε ng/L.

Μητρική ένωση	Σχετικοί μεταβολίτες	Συγκέντρωση (ng/L)
Ατενολόλη	Ατενολόλη-δεσιζοπροπυλική	6.4
Ασετυλοσαλικυλικό οξύ	Σαλικυλικό οξύ-δεσιζοπροπυλικό	1-620
Διαζεπάμη	Δεσμεθυλδιαζεπάμη	3.6-12.9
Δικλοφενάκη	4-υδροξυ-δικλοφενάκη	14.8-147
Κλοφιμπράτη	Κλοφιβρικό οξύ	1.43-4210
Καρβαμαζεπίνη	2-υδροξυ-καρβαμαζεπίνη	5.5-48
	3-υδροξυ-καρβαμαζεπίνη	3.0-39.9
	10,11-εποξυ-καρβαμαζεπίνη	1.07-33.7
	10-11-διδρο-10,11-διυδροξυ-καρβαμαζεπίνη	15-20
	Ακριδόνη	0.9-8.2
	Ακριδίνη	4.5-15.8
Κοκαΐνη	Βενζουλεκγονίνη	1.5-19.6
Εναλαπρίλη	Εναλαπριλάτη	2.06-12.5
Ερυθρομυκίνη	Ανυδροερυθρομυκίνη	0.3-300
Λαμοτριγίνη	Lamotrigine 2-N-γλυκουρονίδιο	17
Μεταμιζόλη(ντιπυρόνη)	N-ακετυλ-4-αμινο-αντιπυρίνη (4-AAA)	1-362
	N-φορμυλ-4-αμινο-αντιπυρίνη (4-FAA)	4.4-275
Μεθαδόνη	2-αιθυλιδέν-1,5-διμεθυλ-3,3-διφαινυλπυρρολιδίνη (EDDP)	0.7-8.2
Νιφεδιπίνη	Δευϋδρο-νιφεδιπίνη	22
Πριμιδόνη	Φαινυλ-αιθυλμαλοναμίδη	50-540
Σουλφαμεραζίνη	N-ακετυλ-σουλφαδιαζίνη	0.9-37.2
	N-ακετυλ-σουλφαμεραζίνη	5-18

	N-ακετυλ-σουλφαμεθαζίνη	0.02-57.0
Σουλφαμεθοξαζόλη	N-ακετυλ-σουλφαμεθοξαζόλη	1.4-5.5
	Δεσαμινοσουλφαμεθοξαζόλη	6.0
	4-Νιτροσουλφαμεθοξαζόλη	4.1
Σουλφαπυριδίνη	N-ακετυλ-σουλφαπυριδίνη	1.6-6
Προπανολόλη	4-υδροξυ-προπανολόλη	5-21.4
Βενλαφαξίνη	N-δεσμεθυλβενλαφαξίνη	1.5-3.9

Πίνακας 2: Σχετικοί μεταβολίτες παράνομων και νόμιμων φαρμακευτικών προϊόντων με τις μητρικές τους ενώσεις και τις συγκεντρώσεις που έχουν εντοπιστεί στα υπόγεια ύδατα (Postigo and Barceló, 2015).

3.2 Προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PCPs)

Τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας βελτιώνουν την καθημερινή ζωή του ανθρώπου με την προμήθεια προϊόντων που τον ανακουφίζουν από καθημερινές ενοχλήσεις. Ωστόσο, βελτιώνουν τις αντιλήψεις για την εμφάνιση του και τον κάνουν να αισθάνεται καλά με τον εαυτό του, δίνοντας του αυτοπεποίθηση. Κατά μέσο όρο, μια γυναίκα καταναλωτής χρησιμοποιεί τουλάχιστον δώδεκα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, ενώ ένας άντρας καταναλωτής τουλάχιστον έξι. (Management Association, 2017; Leonard, 2010).

Μερικές από τις κατηγορίες των PCPs είναι καλλυντικά προϊόντα, κατασκευασμένες ορμόνες, στεροειδή, αρώματα, σαμπουάν, UV φίλτρα κλπ. Τα UV φίλτρα, έχουν οιστρογονική δραστηριότητα και αναφέρεται ότι είναι ο πιο διαδεδομένος ρύπος των PCPs στα υπόγεια ύδατα αλλά και γενικότερα στα υδάτινα οικοσυστήματα (Jurado *et al.*, 2014; Noguera-Oviedo and Aga, 2016).

Τα PCPs, όπως το αντιπιτυριδικό σαμπουάν, η οδοντόπαστα (που περιέχει φθόριο), οι ενυδατικές κρέμες για το δέρμα, τα αποσμητικά, τα καθαριστικά προϊόντα προσώπου και σώματος, οι κρέμες αποτρίχωσης και άλλα καλλυντικά κλπ. περιέχουν χημικά και φάρμακα που μπορούν επίσης να έχουν σημαντική επίδραση στη ρύπανση του νερού. Για παράδειγμα, το αντιπιτυριδικό σαμπουάν περιέχει πολλά οργανικά και ανόργανα συστατικά, συμπεριλαμβανομένων ορισμένων φαρμάκων για την αναστολή της μυκητιασικής ανάπτυξης, όπως το νιτρικό μικοναζόλη. Αυτό το φάρμακο έχει ανιχνευθεί σε βιολογικά υλικά από εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και στάθμευσης λυμάτων (Peysson and Vulliet, 2013; Tran *et al.*, 2018). Στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων στην Ινδία, έχουν ανιχνευθεί PCPs σε επίπεδα έως και 537 μg/L στα εισερχόμενα νερά (Mohapatra *et al.*, 2016).

Η είσοδος των προϊόντων προσωπικής φροντίδας σε διάφορα υδάτινα οικοσυστήματα είναι λίγο διαφορετική από τους υπόλοιπους ρύπους. Η πλειοψηφία των PCPs εισβάλουν στα ύδατα αποκλειστικά μέσω ανθρώπινης παρέμβασης όπως: το λούσιμο, το πλύσιμο των χεριών, το καθάρισμα ή ο καθαρισμός ρούχων και απευθείας από ψυχαγωγικές δραστηριότητες (η ηλιοθεραπεία και το κολύμπι σε λίμνες και ποτάμια) (Grassi, Rizzo and Farina, 2013). Ωστόσο, μέσω της εφαρμογής των προϊόντων προσωπικής φροντίδας στο ανθρώπινο σώμα, το δέρμα απορροφάει μερικά χημικά τα οποία απεκκρίνονται από το σώμα σε συγκεκριμένες ποσότητες στα ύδατα (Management Association, 2017).

Τα PCPs αφήνονται στα λύματα και συνεχίζουν την πορεία τους προς τις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (WWTPs). Η πιθανή συνέχεια αυτών και των μεταβολιτών τους είναι η μετατροπή σε CO₂ και νερό (Gogoi *et al.*, 2018).

Κοινώς χρησιμοποιούμενα χημικά που βρέθηκαν στα PCPs έχουν πάψει να υπάρχουν ή έχουν καταργηθεί στην Ευρώπη. Κάποιες από αυτές τις ενώσεις είναι οι φθαλικές και οι παραβένες (Management Association, 2017).

Τόσο τα φαρμακευτικά, όσο και τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, εντοπίστηκαν πρώτη φορά στα υδάτινα οικοσυστήματα και στην υδρόβια ζωή κατά την διάρκεια μιας εθνικής έρευνας για οργανικούς ρύπους λυμάτων στα κανάλια των Ηνωμένων Πολιτειών από το Γεωλογικό Ινστιτούτο (U.S. Geological Survey) το 1999-2000 (Kolpin *et al.*, 2002). Αυτή η έρευνα εντόπισε σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις τις ακόλουθες ενώσεις: φάρμακα ανθρώπινης και κτηνιατρικής χρήσης (συμπεριλαμβανομένων των αντιβιοτικών), φυσικές και συνθετικές ορμόνες, απορρυπαντικά μεταβολίτες, πλαστικοποιητές, εντομοκτόνα και επιβραδυντικά φλόγας.

Αυτές οι ενώσεις εντοπίστηκαν σε αστικά, βιομηχανικά και αγροτικά λύματα, από 139 δείγματα ρευμάτων που αντιστοιχούσαν σε 30 πολιτείες, πάνω από τα μισά ρεύματα περιείχαν ένα ή περισσότερα από τις παραπάνω ενώσεις (Kolpin *et al.*, 2002). Ακολουθώντας, άλλες έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί που αποδεικνύουν την ικανότητα διάδοσης αυτών των χημικών αλλά και των υπολοίπων ECs που επιδρούν στην ποιότητα των υδάτων (Ferrari *et al.*, 2003).

Όσο η τεχνολογία ανίχνευσης εξελίσσεται, περισσότεροι ρύποι από την κατηγορία των PCPs μπορούν να εντοπιστούν ακόμη και σε χαμηλότερες από τις ήδη υπάρχουσες συγκεντρώσεις χωρίς αυτό να αποκλείει την επικινδυνότητα τους στους υδρόβιους οργανισμούς (Ferrari *et al.*, 2003).

Ο πιο κοινός τρόπος μεταφοράς PCPs στο υδάτινο περιβάλλον είναι μέσω μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Οι κύριες κατηγορίες αυτών των ρύπων είναι:

- DEET- N,N- διαιθυλτολουαμίδη, είναι το πιο κοινό συστατικό στα εντομοαπωθητικά
- Παραβένες – βακτηριοκτόνο και αντιμυκητιακό είναι το προϊόν που ευρέως χρησιμοποιείται σε οικιακά προϊόντα, όπως η οδοντόκρεμα και το σαπούνι.
- Πολυκυκλικοί μόσχοι – τοναλίδη και γαλαξολίδη χρησιμοποιούνται ως άρωμα σε ένα μεγάλο εύρος καθαριστικών προϊόντων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας γενικότερα.
- UV φίλτρα/ αντιηλιακά – οργανικά φίλτρα συμπεριλαμβανομένων βενζοφαινόνη και μεθοξυκιναμικών

Όλοι οι παραπάνω ρύποι έχουν τοξική ή οιστρογονική επιρροή. Για το DEET έχει βρεθεί ότι αναστέλλει την λειτουργία του ενζύμου ακετυλοχολινεστέρα που βρίσκεται στο κεντρικό νευρικό σύστημα εντόμων και θηλαστικών (Corbel *et al.*, 2009). Οι παραβένες ασκούν μια αδύναμη οιστρογονική δραστηριότητα (Oishi, 2002; Soni *et al.*, 2002).

Επιπλέον, οι μέγιστες συγκεντρώσεις των ουσιών: BHT και γαλαξολίδη βρέθηκαν στις τιμές: 455 ng/L και 359 ng/L, αντίστοιχα (Jurado *et al.*, 2012). Τα υπόγεια ύδατα είναι λιγότερο υπερευαίσθητα στην ρύπανση από αναδυόμενους ρύπους της κατηγορίας των PCPs σε σύγκριση με τα επιφανειακά ύδατα. Παρόλα αυτά τα υπολείμματα από πολλά PCPs έχουν εντοπιστεί σε αρκετά συστήματα υπογείων υδάτων και η αφαίρεση τους στις ακόρεστες ζώνες, πέτρες, ιζήματα, στερεά κτλ. είναι δυσκολότερη (Lukač Reberski *et al.*, 2022). Μερικές μελέτες έχουν αποκαλύψει ότι η ρύπανση των υπογείων υδάτων από PCPs είναι αποτέλεσμα της άρδευσης των χωραφιών και της γεωργικής γης με επεξεργασμένα λύματα (Torp *et al.*, 2010).

Η προσρόφηση, η μετακίνηση και η αποδόμηση είναι οι τρεις πρωταρχικές διεργασίες, οι οποίες διέπουν την πορεία των PCPs για την μεταφορά τους μέσω πορώδων μέσων στα υπόγεια ύδατα (Sui *et al.*, 2015). Στα υπόγεια ύδατα στο Μαρόκο παρατηρήθηκε εξέχουσα ποσότητα χλωροθαλονίλης, diuron, dicofol και διφενθρίνης ρύπων (Berni *et al.*, 2021). Το 2013 διενεργήθηκε στην Γαλλία σε 589 υδροφορείς μια έρευνα που έδειξε ότι οι 203 υδροφορείς βρίσκονταν σε κακή χημική κατάσταση. Η αφθονία των ρύπων αυτών στα υπόγεια ύδατα μπορεί να είναι χαρακτηριστικό γνώρισμα σε αρκετούς παράγοντες, όπως το έδαφος και οι ενεργές χημικές ιδιότητες, που ενδέχεται να οδηγούν στην διαδικασία ρόφησης και αποδόμησης (Baran, Surdyk and Auterives, 2021).

Τα PCPs και οι μεταβολίτες τους είναι συνήθως προσροφημένα στο ανθρώπινο σώμα και ύστερα μέσω του λουσίματος αποβάλλονται και καταλήγουν στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Επίσης, η πλειοψηφία αυτών των προϊόντων βρίσκεται σε μικρές ποσότητες αλλά μπορούν να δράσουν ως ενδοκρινείς διαταράκτες και να βρίσκονται σε θέση να επιβραδύνουν την αναπαραγωγική υγεία των ζωντανών οργανισμών (Serra-Roig *et al.*, 2016).

Τα φίλτρα UV, γνωστά και ως αντηλιακά, είναι ετερογενή ομάδα των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται συνήθως για την προστασία του ανθρώπου και διάφορων αγαθών από τις βλαβερές συνέπειες της ηλιακής ακτινοβολίας υπεριώδους φωτός. Η ευρεία τους χρήση εκτείνεται σε μια εξαιρετικά μεγάλη ποικιλία προϊόντων προσωπικής φροντίδας που πέρα από τα αντηλιακά είναι και τα καλλυντικά, λοσιόν ή σαμπουάν (Richardson and Ternes, 2011; Serra-Roig *et al.*, 2016). Επίσης, σε φαρμακευτικά ή άλλα βιομηχανικά προϊόντα η ομάδα αυτών των ενώσεων χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε πολυμερείς ενώσεις με σκοπό την προστασία από τυχόν διαταραχές της ηλιακής ακτινοβολίας. Τα τελευταία χρόνια, η δημοτικότητα και η χρήση των φίλτρων υπεριώδους ακτινοβολίας έχει αυξηθεί σημαντικά. Αυτό οφείλεται στην αναγνώριση των ωφελειών που προσφέρουν έναντι της φωτογήρανσης, της φωτοκαρκινογένεσης και της φωτοαναστοχαστολίας που προωθείται από την υπεριώδη ακτινοβολία (Richardson and Ternes, 2011; Serra-Roig *et al.*, 2016).

Επιπλέον, τα φίλτρα UV είναι ικανά να χαρακτηριστούν υπεύθυνα για την ενδοκρινική διαταραχή και την αναπτυξιακή τοξικότητα. Ορισμένα από αυτά είναι αποδεδειγμένο ότι προκαλούν παρόμοια αποτελέσματα με το E2 οιστογόνο, ένα φυσικό οιστρογόνο, καθώς επίσης και το δυναμικό ανάπτυξης τοξικότητας. Τα περιβαλλοντικά επίπεδα των φίλτρων υπεριώδους ακτινοβολίας πλησιάζουν τις δόσεις που προκαλούν οι τοξικές επιδράσεις στα ζώα (Richardson and Ternes, 2011).

Τα PCPs και οι μεταβολίτες τους είναι γνωστοί και ως «λυμάτων-παράγωγοι» ρύποι που αρχικά εμφανίζονται στα επιφανειακά ύδατα. Τα PCPs αλλά και τα PhACs διατηρούν ορισμένες χημικές ιδιότητες που τους επιτρέπουν να μεταβάλλονται σε μεγάλο βαθμό. Έτσι, τα προϊόντα μετασχηματισμού τους είναι συνήθως περιβαλλοντικώς ανθεκτικά (Fent, Weston and Caminada, 2006; Clarke and Smith, 2011).

Η BHA (2-τριπ-βουτυλ-4-μεθοξυφαινόλη) και η BHT [2,6-δισ (1,1-διμεθυλαιθυλ)-4-μεθυλφαινόλη] αποτελούν τα πιο γνωστά συντηρητικά που χρησιμοποιούνται αυτή την στιγμή με κοινή χρήση, τόσο στα καλλυντικά σκευάσματα, όσο και σε προϊόντα διατροφής. Έρευνες που πραγματοποιήθηκαν στις ΗΠΑ αναφέρουν ότι δεν ανιχνεύθηκαν αυτές οι ενώσεις στα υπόγεια ύδατα της περιοχής. Απεναντίας στο Ηνωμένο Βασίλειο οι αντίστοιχες έρευνες έδειξαν ότι στα υπόγεια ύδατα εντοπίστηκε η ένωση BHA σε συγκεντρώσεις έως και 1600 ng/L (Postigo and Barceló, 2015).

Η χημική ένωση BHT χαρακτηρίζεται για την αστάθεια της σε υδατικά διαλύματα (συγκέντρωση 0.6-1.1 mg/L) και τον υψηλό συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού ($\log K_{ow} = 5.1$). Έχει βρεθεί ακόμη σε μέσες συγκεντρώσεις στο ανακυκλωμένο νερό που χρησιμοποιείται για την επαναφόρτιση υδροφορέα (MAR) αλλά και στα υπόγεια ύδατα από τον υδροφόρο ορίζοντα (213 ng/L έναντι 133 ng/L). Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε ένα τεχνητά ανανεωμένο υδροφορέα οι συγκεντρώσεις της ένωσης BHT βρέθηκαν να κυμαίνονται ανάμεσα σε 62 και 455 ng/L. Ο κυρίως μεταβολίτης της ένωσης αυτής είναι η BHT-CHO (3,5-δι-τριπ-βουτυλο-4-υδροξυβενζαλδεΐδη) και είναι αξιοσημείωτη λόγω της μεγάλης της παρουσίας στα υπόγεια ύδατα (συγκέντρωση 121 ng/L) που όμως δεν είναι μεγαλύτερη από αυτή της μητρικής της ένωσης (συγκέντρωση 356 ng/L) (Postigo and Barceló, 2015).

3.3 Παρασιτοκτόνα

Κάθε ουσία ή κάθε συνδυασμός ουσιών που είναι επιθυμητός για την πρόληψη, την καταστροφή, την εξαφάνιση ή τον μετριασμό οποιουδήποτε εντόμου, ζιζανίου και διαφορετικά ό,τι θεωρείται παράσιτο μπορεί να ονομαστεί παρασιτοκτόνο ή φυτοφάρμακο. Τα παρασιτοκτόνα μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τον σκοπό τους, την κατάσταση λειτουργίας τους, την διάρκεια λειτουργίας τους ή την χημική τους σύσταση (καρβαμικά, χλωροακετανιλίδια, χλωροφαινόλες, οργανοχλωρίδια, οργανοφωσφορικά, πυρεθροειδή και τριαζίνες) . Κατηγοριοποιούνται επίσης, ανάλογα με την κατηγορία παρασίτων που προορίζονται, όπως τα ζιζανιοκτόνα, τα μυκητοκτόνα, τα εντομοκτόνα και τα βακτηριοκτόνα (Arias-Estévez *et al.*, 2008; Murray, Thomas and Bodour, 2010; Jurado *et al.*, 2012; Meffe and de Bustamante, 2014).

Η παρουσία παρασιτοκτόνων στα υπόγεια ύδατα μπορεί να χαρακτηριστεί ζήτημα σημαντικής απασχόλησης για τις περιοχές που εξαρτώνται από τα υπόγεια ύδατα ως βασική πηγή, καθώς τα παρασιτοκτόνα μπορούν να παραμείνουν στα υπόγεια νερά για αρκετές δεκαετίες (Berni *et al.*, 2021).

Τα παρασιτοκτόνα, όπως και τα κτηνιατρικά φαρμακευτικά προϊόντα, αναμένεται ότι θα εμφανίζονται κυρίως σε αγροτικές περιοχές (Stuart *et al.*, 2014). Ο εντοπισμός των παρασιτοκτόνων ρύπων στα παγκόσμια υπόγεια ύδατα γίνεται πρώτη φορά το 1980 και μέχρι και σήμερα θεωρούνται σημαντικής απασχόλησης ρύποι (Kolpin, Barbash and Gilliom, 2000; Tappe, Groeneweg and Jantsch, 2002; Gilliom, 2007; Arias-Estévez *et al.*, 2008; Baran, Lepiller and Mouvet, 2008; Zheng *et al.*, 2013).

Από την φύση τους αυτοί οι ρύποι είναι βιολογικά δραστήριοι και πολλοί από αυτούς ενδέχεται να έχουν τοξικές επιδράσεις στο περιβάλλον (Stuart *et al.*, 2012a).

Σύμφωνα με τις οδηγίες 2006/118/EK και 2008/105/EK οι μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις για ένα μεμονωμένο παρασιτοκτόνο στα επιφανειακά και στα υπόγεια ύδατα είναι 100ng/L ενώ για μείγματα η συγκέντρωση αυτή είναι 500ng/L. Επίσης, δύο ουσίες, που έχουν ξεχωρίσει λόγω της διαδεδομένης τους εμφάνισης στα υπόγεια ύδατα, είναι η ατραζίνη και η σιμαζίνη, οι οποίες στην οδηγία 2008/105/EK ανήκουν στον κατάλογο των ουσιών προτεραιότητας (Meffe and de Bustamante, 2014).

Παράγωγα μεταβολιτών απαγορευμένων παρασιτοκτόνων έχουν σταθερά παρατηρηθεί στα υπόγεια ύδατα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μακροχρόνια παραμονή των παρασιτοκτόνων στα υπόγεια ύδατα ή στην αργή απελευθέρωση προδρόμων από το έδαφος.

Ένα παράδειγμα είναι το εξής: παρά την απαγόρευση πώλησης του ζιζανιοκτόνου ατραζίνη στην ευρωπαϊκή αγορά από το 2004, ο μεταβολίτης της, η απομεθυλατραζίνη, έχει πρόσφατα εμφανιστεί σε ευρωπαϊκά υπόγεια ύδατα και η συγκέντρωση της συνήθως ξεπερνά τα ευρωπαϊκά όρια 0,1μg/L (2006/118/EK)(Postigo and Barceló, 2015).

Στην τακτική παρακολούθηση που πραγματοποιείται στα υπόγεια ύδατα για τη συγκέντρωση παρασιτοκτόνων, ο αριθμός των μεταβολιτών παρασιτοκτόνων συγκριτικά με την μητρική τους ένωση είναι κατά πολύ περιορισμένος και ορισμένοι μεταβολίτες παραμένουν ακόμη μη ερευνημένοι (Reemtsma, Alder and Banasiak, 2013).

Έως τώρα, οι πιο διερευνημένοι μεταβολίτες παρασιτοκτόνων είναι οι αποκυλιωμένοι μεταβολίτες ατραζίνης και τερβουτυλαζίνης και ειδικότερα η απομεθαλατραζίνη, η δεισοπροπυλατραζίνη και η δεσαιοθυλοτερβουτυλαζίνη. Σύμφωνα με δημοσιευμένες μελέτες για το συγκεκριμένο θέμα, οι πολυπληθείς μεταβολίτες παρασιτοκτόνων στα υπόγεια ύδατα προέρχονται από ζιζανιοκτόνα χλωροακετανιλιδίου ακετοχλώρ, αλάχλωρ και μετόλαχλό και τα ζιζανιοκτόνα s-triazine atrazine και terbutylazine και τα ζιζανιοκτόνα chloridazon και dichlobenil (Loos *et al.*, 2010; Amalric *et al.*, 2013; Kowal *et al.*, 2013; Reemtsma, Alder and Banasiak, 2013; Köck-Schulmeyer *et al.*, 2014).

Η δεσφαινυλοχλωριδαζόνη και το N,N-διμεθυλοσουλφαμίδιο ήταν οι ενώσεις που βρίσκονταν σε αφθονία σε μια ερεύνα που διεξήχθη στα πανευρωπαϊκά υπόγεια νερά με μέγιστες συγκεντρώσεις 12μg/L και 52μg/L αντιστοίχως. Επιπροσθέτως, η

δεσφαινυλοχλωριδαζόνη ήταν ο ρύπος που τακτικά, συγκεκριμένα κατά 16%, ξεπερνούσε το όριο 0,1μg/L σε δείγματα ερευνών (Loos *et al.*, 2010).

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται οι μεταβολίτες των παρασιτοκτόνων που έχουν βρεθεί στα υπόγεια ύδατα και οι συγκεντρώσεις τους:

Μητρική ένωση	Μεταβολίτες παρασιτοκτόνων	Συγκέντρωση (ng/L)
Ασετοχλώρη	Ακετοχλωρικό Οξύ ESA	14-1560
	Ακετοχλωρικό Οξύ OXA	2009
Αλακλór	Ακετοχλωρικό Οξύ ESA	10-5690
	Ακετοχλωρικό Οξύ OXA	25-4170
Ατραζίνη	Δεσaiθυλατραζίνη	0.3-1370
	Δεσaiθυλ-2-υδροξυατραζίνη	0.5-90
Ατραζίνη, σιμαζίνη	Δεσαΐσοπροπυλατραζίνη = Δεσaiθυλσιμαζίνη	0.2-1811
Ατραζίνη	Δεσaiθυλ- δεΐσοπροπυλατραζίνη	620
	Διδεΐκυλοατραζίνη	2680
	Υδροξυατραζίνη	170
Βενομύλη, θειοφανατ- μεθύλ	Καρμπενδαζίμπη	0.1-11
Χλωριδαζόνη	Μεθυλ- δεσφαινυλχλωριδαζόνη (B- 1)	11-1200
	Δεσφαινυλχλωριδαζόνη	177-13000
Χλωροθαλώνιο	R417888	8-55
	M12	275
Χλωρπυριφός, τρικλοπύρ	3,5,6-τριχλωρο-2- πυριδινόλη (3,5,6-TCP)	8-15
Κυαναζίνη	Κυαναζικό Οξύ	440
	Δεσaiθυλκυαναζικό Οξύ	110
	Δεσaiθυλκυαναζικό Οξύ	2190
Δεμετόν	Δεμετόνη-Σ-μεθυλ	1-1
Διχλοφουανίδη, τολυφλουανίδη	N,N-διμεθυλοσουλφαμίδη	150-52000
Διμεταχλώρ	CGA369873	(6-39)-500
	CGA354742	75
	CGA50266	30
Διμεθenaμίδη	P-M27	140
Διμοξυστρομπίνη	505-M08	70
Διούρον	DCPMU	0-3
Φλουφenaκέτ	M2	90
	OA	40

Φλουμιοξαζίνη	APF	0-8
Φλουοπικολίνη, διχλωροβενίλη	2,6-Διχλωροβενζαμίδα (BAM/AEC653711)	0.1-41000
Γλυφοσάτη	Αμινομεθυλοφωσφονικό οξύ (ΑΜΦΟ)	125-48900
Μεταλαξύλ	M-CGA108906	275
	M-CGA62826	50
Μεταμίτρον	Μεταμιτρόνη-δεσαμινο	1-11
Μεταξαχλór	BH479-12	(0-1)-40
	Μετολαχλórη ESA (BH 479-8)	(7-72)-1000
	Μετολαχλórη OXA (BH 479-4)	350
Μετολακλώρ	Μετολαχλórη ESA (CGA354743/CGA 380168)	16-4800
	Μετολαχλórη OXA (CGA51202/CGA 351916)	12-3830
	NOA 413173	(4-290)-500
	CGA 357704	140
	Ακετοχλórη δευτεροβαθμικό θειούχο οξύ (CGA 368208)	(0-9)-70
	2-υδροξυ-μετολαχλórη	5-68
	Μετολαχλórη μορφολινόνη	7-950
	Δεσχωρομετολαχλórη	42-453
Πακλοβουτραζόλ	CGA149907	6-20
Κουινμεράκ	BH 518-2	90
Τερμπουτυλαζίνη	Τερμπουτυλαζίνη-2-υδροξυ (MT13)	5-73
	Δεθυλ-τερμπουτυλαζίνη (MT1)	2-266
	Δεθυλ-2-υδροξυ-τερμπουτυλαζίνη	0.8-1.1
Τρικλοπύρ	3,5,6-τριχλωρο-2-πυριδινόλη (3,5,6-TCP)	9-14
Τριφλοξυστρομπίνη	NOA 413161	1-45

Πίνακας 3: Μεταβολίτες φυτοφαρμάκων που βρίσκονται στα υπόγεια ύδατα, από που προέρχονται και οι συγκεντρώσεις τους (Postigo and Barceló, 2015)

3.4 Ορμόνες

Σε αυτήν την ομάδα ECs περιλαμβάνονται γενικότερα οι ορμόνες φύλου, τα φυτοοιστρογόνα και οι φυτικές στερόλες. Αναλυτικότερα, στις ορμόνες φύλλου ανήκουν τα ανδρογόνα (η ανδροστενδιόνη και η τεστοστερόνη) και τα οιστρογόνα (η οιστρόνη, η οιστριόλη, η 17β- οιστροδιόλη, η 17α- οιστροδιόλη και η προγεστερόνη). Πέρα από τα παραπάνω, υπάρχουν ακόμη και τα συνθετικά ανδρογόνα, όπως η οξανδρολόνη, η νανδρολόνη και αντίστοιχα τα συνθετικά οιστρογόνα ή αλλιώς ξενιστρογόνα (17 α-αιθυλο οιστροδιόλη και διαιθυλοστιλβεστρόλη γνωστά από την

συχνή τους χρήση τους στα αντισυλληπτικά). Από τις πιο σημαντικές υποομάδες ενώσεων των ορμονών χαρακτηρίζεται η χοληστερόλη, ο μεταβολίτης της 5β-κοπροστανόλης και οι φυτικές στερόλες (στιγμαστανόλη, στιγμαστερόλη και β-σιτοστερόλη) (Jurado *et al.*, 2012; Stuart and Lapworth, 2013; Stuart *et al.*, 2012a)

Αναμφίβολα, το φαινόμενο της συνεχούς αύξησης του παγκόσμιου πληθυσμού, προκαλεί όλους τους τομείς παραγωγής, και ιδίως τον γεωργικό τομέα, να παράξουν περισσότερα και ασφαλέστερα τρόφιμα.

Η κτηνοτροφία είναι αποδεδειγμένα μια μεγάλη δυνατή μονάδα οιστρογόνου στο περιβάλλον. Μόνο οι Ηνωμένες Πολιτείες και η Ευρωπαϊκή Ένωση υπολογίζουν ότι από την κτηνοτροφία εκκρίνεται ετησίως οιστρογόνο περίπου 83.000 kg/χρόνο, το οποίο είναι περισσότερο από το διπλάσιο από αυτό που παράγεται από τον ανθρώπινο πληθυσμό.

Έχει αποδειχθεί ακόμη ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των ετήσιων εργασιών σίτισης και της ανίχνευσης οιστρογόνου στο υδάτινο περιβάλλον (Shrestha *et al.*, 2012). Επομένως, οι κύριες και πιο σημαντικές πηγές των οιστρογόνων στα γλυκά ύδατα παγκοσμίως, εμπεριέχουν τις χερσαίες εφαρμογές ζωικών αποβλήτων, τις γεωργικές απορροές- εκροές και τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (Murray, Thomas and Bodour, 2010; Postigo and Barceló, 2015). Συγκεκριμένα, τις τρεις τελευταίες δεκαετίες μεγάλες μονάδες εκτροφής ζώων, που παράγονται με απώτερο σκοπό την κατανάλωση τους από τον άνθρωπο (Concentrated Animal Feeding Operations ή CAFOs), ορίζονται με περισσότερες από 1000 μονάδες ζώων (Bartelt-Hunt *et al.*, 2011).

Οι ορμόνες που παράγονται από ανθρώπινα και ζωικά απόβλητα είναι φυσικοί αλλά έχουν καταστροφικό αποτέλεσμα στο περιβάλλον. Επιπρόσθετα, η ευρέως υιοθετημένη πρακτική στην σύγχρονη γεωργία είναι να εφαρμόζουν κοπριά ζώων ή λυματολάσπη βιο-στερεών στην γεωργική γη αντικαθιστώντας έτσι το λίπασμα σε οργανικό προϊόν (Xuan, Blassengale and Wang, 2008).

Τα χαρακτηριστικά αυτών των ρύπων είναι η χαμηλή υδατοδιαλυτότητα. Συγκεκριμένα η τιμή τους κυμαίνεται από 1,7 mg/L έως 57,8 mg/L και με μέτρια υδροφοβικότητα. Ακόμη, το logKow κυμαίνεται από 2,5 έως 4,0. Τ' αποτελέσματα αυτών των χαρακτηριστικών είναι η πιθανότητα απορρόφησης σωματιδίων από το έδαφος και η βιοαποικοδόμηση τους, καθώς οι ενώσεις αυτές από τα λύματα και τα επιφανειακά ύδατα εισέρχονται στα υπόγεια ύδατα.

Παλιότερες έρευνες έχουν δείξει ότι στους υδρόβιους σπόρους μακρόφυτων στοιχείων και στις άλγες το στεροειδές οιστρογόνο μπορεί να αναληφθεί, να συσσωρευτεί ή να μεταβολισθεί (Shi *et al.*, 2010; Card, Schnoor and Chin, 2012). Στο έδαφος, η βιοδιαθέσιμη συγκέντρωση οιστρογόνων επηρεάζεται από τα φυτά, τα οποία έχουν την τάση να την απορροφούν, με αποτέλεσμα η εκτιμώμενη συγκέντρωση οιστρογόνων σε αυτές τις περιπτώσεις να είναι δύσκολο να μετρηθεί με ακρίβεια (Dodgen *et al.*, 2013).

Η είσοδος των αναδυόμενων αυτών ρύπων στα υπόγεια ύδατα με αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις -που δεν πρέπει να αγνοηθούν- γίνεται κυρίως από την άρδευση με επαναχρησιμοποιούμενο νερό, από τα CAFOs και τα σφαγεία βοοειδών (Postigo and Barceló, 2015).

Όπως έχει παρατηρηθεί στην πλειοψηφία των ECs, έτσι και στις ορμόνες, οι συγκεντρώσεις τους στα υπόγεια ύδατα είναι συνήθως χαμηλές στο εύρος ng/L, χωρίς αυτό να δηλώνει την έλλειψη επικινδυνότητας τους στο περιβάλλον και στον άνθρωπο. Τα υπόγεια ύδατα είναι πιο επιρρεπή στις προαναφερόμενες δραστηριότητες. Συνεπώς, όταν οι υδροφορείς επηρεάζονται από αυτές, οι συγκεντρώσεις των ρύπων αυξάνονται. Ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει την συγκέντρωση των ρύπων αυτών στα υπόγεια ύδατα είναι η ύπαρξη ήδη υψηλών συγκεντρώσεων σε δείγματα που έχουν μετρηθεί στα απόβλητα λυμάτων, δηλαδή να βρίσκονται στην κλίμακα mg/L. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσαμε να αναμένουμε ότι θα βρεθούν υψηλότερες συγκεντρώσεις στα υπόγεια ύδατα (Postigo and Barceló, 2015).

Παραδείγματα που επιβεβαιώνουν τα παραπάνω είναι τα εξής: οι μέγιστες συγκεντρώσεις 17 α -αιθινυλιστραδιόλης, οιστρόνης και 17 β -οιστραδιόλης που ανιχνεύθηκαν σε περιοχή που αρδεύτηκε με επαναχρησιμοποιούμενο νερό ήταν αντίστοιχα 230ng/L, 79ng/L και 147ng/L, με την κύρια ένωση που ανιχνεύθηκε σε πολύ μεγαλύτερο εύρος να είναι η οιστριόλη σε συγκέντρωση 1745ng/L. Σε αβαθή υπόγεια ύδατα που επηρεάστηκαν από λιμνοθάλασσες με λύματα από CAFOs, οι συγκεντρώσεις οιστρόνης και τεστοστερόνης βρέθηκαν 40-390ng/L και 30ng/L αντιστοίχως. Σε αυτήν την περιοχή τα επίπεδα αυτών των ορμονών σε μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα απόβλητα λυμάτων βρέθηκαν να κυμαίνονται στην περιοχή των mg/L (Postigo and Barceló, 2015).

Γενικότερα, στα εξεταζόμενα δείγματα οι ορμόνες που προσδιορίζονται με μεγαλύτερη συχνότητα και υψηλότερες συγκεντρώσεις είναι η τεστοστερόνη, η ανδροστενεδιόνη και η προγεστερόνη. Αναντίρρητα, τα τελευταία χρόνια εμφανίζεται και η λεβονοργεστρέλη με συγκεντρώσεις να βρίσκονται περίπου στα 4 ng/L (Postigo and Barceló, 2015). Ακολουθούν οι ενώσεις οιστραδιόλης, αιθινυλοστραδιόλης, οιστρόλης και οιστρόνης, οι οποίες απεκκρίνονται σε καθημερινή βάση από τις γυναίκες, μέσω του εμμηνορροϊκού κύκλου σε ποσότητα που κυμαίνεται από 10 έως 100mg. Τα οιστρογόνα θεωρούνται συζυγή θειικού οξέος και γλυκουρονικών οξέων και εκκρίνονται και αυτά καθημερινά από τον άνθρωπο μέσω των ούρων. Η απέκκριση οιστρογόνων σε γυναίκες που είναι εγκυμονούσες είναι ικανή να αγγίξει την τιμή των 30mg ημερησίως. Στις κατηγορίες των ουσιών που απεκκρίνονται με τα γυναικεία οιστρογόνα είναι και τα συνθετικά που χρησιμοποιούνται ως αντισυλληπτικά και τα οιστρογόνα που συντίθενται φυσικά από φυτά. Βέβαια, κάποια από αυτά είναι τα φυτοοιστρογόνα και τα μυκοοιστρογόνα (Meffe and de Bustamante, 2014).

Οι ορμόνες αυτές στην πλειοψηφία τους θεωρούνται ενδοκρινικοί διαταράχτες (Stuart et al., 2012a). Επίσης, η παρουσία των παρασιτοκτόνων στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (WWPT) είναι αρκετά συχνή, με αποτέλεσμα να εμφανιστεί η ανάγκη περαιτέρω παρακολούθησης και να μελετηθούν πλέον αρκετοί τρόποι, ώστε να μειωθεί η συγκέντρωσή τους στα επεξεργασμένα ύδατα. Πιο αναλυτικά, ύστερα από πρακτικές δευτερογενούς επεξεργασίας των λυμάτων σε WWPT προσδιορίστηκε σε δείγμα η συγκέντρωση των οιστρογόνων και βρέθηκε μεταξύ 0,2 και 110 ng/L. Η ένωση αυτή, όσο βρίσκεται σε σύζευγμα, δεν χαρακτηρίζεται από έντονη βιολογική δραστηριότητα. Παρόλα αυτά μέσω μικροβιακού μετασχηματισμού μπορεί να μετατραπεί σε ελεύθερο οιστρογόνο (Meffe and de Bustamante, 2014).

3.5 Νανοϋλικά (NMs)

Νανοϋλικά είναι τα υλικά των οποίων τα μορφολογικά χαρακτηριστικά είναι μικρότερα από το ένα δέκατο του μικρόμετρου σε τουλάχιστον μια διάσταση. Μπορεί να οριστεί επίσης ως οποιοδήποτε υλικό που έχει δομή, η οποία έχει κατασκευαστεί σε νανοκλίμακα ή και ως ένα υλικό μεγέθους σωματιδίων μικρότερου του μικρομέτρου. Τα μηχανικά νανοϋλικά χρησιμοποιούνται σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PCPs) και εκτείνονται από τα καλλυντικά και τα αντηλιακά έως τα προϊόντα που χρησιμοποιούνται στα χειρουργεία, όπως για την αντικατάσταση του ισχίου. Αυτά τα σωματίδια θεωρούνται σημαντικής απασχόλησης, καθώς μπορούν να προσφερθούν ως φορέας για άλλους ρύπους, για να κινηθούν μέσα στο νερό ή στο έδαφος. Μπορούν επίσης να απορροφηθούν από κύτταρα ή άλλους οργανισμούς δημιουργώντας έτσι διαφορετικούς τύπους τοξικών κυττάρων προσβεβλημένα με υψηλότερα επίπεδα πιθανότητας κινδύνου για την υγεία των ζώων, των ανθρώπων και περιβαλλοντικών ρίσκων γενικότερα (Colvin, 2003; Moore, 2006).

Τα νανοϋλικά έχουν μοναδικές ιδιότητες. Μερικές από αυτές είναι η υψηλή αντοχή, η θερμική σταθερότητα, η χαμηλή διαπερατότητα και η υψηλή αγωγιμότητα. Στο κοντινό μέλλον, τα νανοϋλικά είναι προγραμματισμένα να χρησιμοποιούνται σε τομείς, όπως η χημειοθεραπεία, η χορήγηση φαρμάκων και η επισήμανση παθογόνων τροφίμων. Τα χημικά κατασκευάσματα νανοϋλικών υπάρχουν σε μεγάλο εύρος και περιλαμβάνουν: φουλερένια, νανοσωλήνες, μεταλικά οξάνια, TiO_2 , νανοσωματίδια (NPs), νανοάργυρο, νανοχρυσό και μηδενικό σίδηρο NPs.

Οι περισσότερες έρευνες για τα νανοϋλικά συγκεντρώνονται στην ανάπτυξη νέων χρήσεων αυτών των σωματιδίων και στην εύρεση νέων προϊόντων με ξεχωριστές ιδιότητες. Όμως υπάρχει μια εξαιρετικά σημαντική ανησυχία από τις ομάδες επιστημονικής μελέτης για το ζήτημα ότι τα νανοϋλικά χαρακτηρίζονται ως αναδυόμενοι ρύποι. Έτσι, τα νανοϋλικά έχουν γίνει πλέον επίκεντρο μελέτης για την αξιολόγησή τους σχετικά με την τύχη τους στο περιβάλλον, την μεταφορά τους και τις επιπτώσεις που φέρουν στην ανθρώπινη υγεία (Richardson, 2012).

Τα κατασκευασμένα νανοϋλικά κατηγοριοποιούνται σε πέντε ομάδες. Αυτές είναι:

1. τα νανοϋλικά άνθρακα
2. τα νανοϋλικά μεταλλικών οξειδίων
3. τα νανοσωματίδια μετάλλου μηδενικού σθένους
4. τα κβαντικά σημεία
5. τα δενδριμερή

(Farré, Sanchís and Barceló, 2011).

Τα νανοσωματίδια (NPs) είναι στερεά, κολλοειδή σωματίδια μεγέθους από 10nm έως <1000nm (Rizvi and Saleh, 2018) και εμφανίζονται στο περιβάλλον μέσω της ανθρώπινης παρέμβασης ως αποτέλεσμα βιομηχανικών διεργασιών και αναδυόμενων νανοτεχνολογιών. Τα τελευταία χρόνια, η πρόοδος της νανοτεχνολογίας συνεπάγεται την ταχεία διάδοση νέων υλικών, που δεν απορρίπτεται το γεγονός να χαρακτηριστούν στο μέλλον ως νέα πηγή επεξεργασμένων νανοσωματιδίων στο περιβάλλον. Οι συνέπειες αυτού του γεγονότος δεν έχουν μελετηθεί ακόμη. Η επιτυχία που συναντά η νανοτεχνολογία όσον αφορά το κομμάτι της πληροφόρησης είναι μεγάλη. Ωστόσο, η

πληροφόρηση σχετικά με τους κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον είναι ελλιπής (Farré, Sanchís and Barceló, 2011).

Οι πηγές από τις οποίες απελευθερώνονται τα νανοσωματίδια επηρεάζουν σημαντικά τις συγκεντρώσεις τους. Όταν η απελευθέρωση πραγματοποιείται από διάχυτη πηγή, έχει παρατηρηθεί από μελέτες ότι η συνολική μάζα των NP και η συσσώρευσή τους στο περιβάλλον είναι μέτρια καθώς και ότι τα όρια τοξικότητας, που φέρουν πιθανούς κινδύνους σε τοπική κλίμακα, είναι χαμηλά. Απεναντίας, οι υψηλές συγκεντρώσεις με αποτέλεσμα την παρουσίαση περισσότερων πιθανοτήτων για υψηλότερους κινδύνους έχουν παρατηρηθεί σε περιπτώσεις που η απελευθέρωση τους στο περιβάλλον γίνεται μέσω σημειακών πηγών.

3.5.1 Μικροπλαστικά

Η ολοένα αυξανόμενη συσσώρευση πλαστικών θραυσμάτων απαίτησε έντονα την ανθρώπινη προσοχή (Avio *et al.*, 2017). Έχει αποδειχθεί ότι πάνω από 4.9 δισεκατομμύρια τόνοι πεταμένου πλαστικού έχουν εισβάλει στο περιβάλλον (Geyer, Jambeck and Law, 2017). Αυτό το πεταμένο πλαστικό υποβάλλεται σε αβιοτική αποδόμηση με συνέπεια να φθαρούν και να σπάσουν σε πολλά μικρότερα κομμάτια που ονομάζονται μικροπλαστικά (Klein *et al.*, 2018). Ωστόσο, μικροπλαστικά γενικότερα χαρακτηρίζονται και τα σωματίδια μεγέθους <5mm. Ο Hartman έχει προτείνει ότι το ανώτερο οριακό μέγεθος μικροπλαστικών χρειάζεται να επανεκτιμηθεί στα <1mm. Οι Frias and Nash (Frias and Nash, 2019) έχουν ορίσει το μέγεθος των μικροπλαστικών να κυμαίνεται από 1μm έως 5 mm.

Σύμφωνα με έρευνες, τα μικροπλαστικά διαχωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, στα πρωταρχικά και στα δευτερεύοντα μικροπλαστικά (Li, Liu and Paul Chen, 2018; Piñon-Colin *et al.*, 2018). Τα πρωταρχικά μικροπλαστικά είναι κατασκευασμένα στο επιθυμητό μέγεθος (<5mm) (Cole *et al.*, 2011) και εμφανίζονται κυρίως σε συνθετικά υφάσματα και καλλυντικά προϊόντα ενώ τα δευτερεύοντα μικροπλαστικά δημιουργήθηκαν από την καταστροφή πλαστικών μεγαλύτερου μεγέθους από αυτά (Ling *et al.*, 2017).

Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα πλαστικά πολυμερή περιέχουν πολυστυρένιο (PS), ακρυλικό, πολυαιθυλένιο (PE), πολυαμίδιο ή νάιλον (PA), πολυπροπυλένιο (PP), πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), πολυβινυλική αλκοόλη (PVA), τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (PET) και πολυεστέρα (Mathalon and Hill, 2014; Avio, Gorbi and Regoli, 2017) τα οποία έχουν ποικίλες εφαρμογές ενώ τα μονομερή χρησιμοποιούνται με διαφορετικά υλικά. (de Sá *et al.*, 2018).

Σε παγκόσμιο επίπεδο, τα μικροπλαστικά θεωρούνται υποσχόμενη απειλή για το περιβάλλον (PlasticsEurope 2018; *Microplastic Contamination in Aquatic Environments*, 2018; Rochman *et al.*, 2019). Τα σωματίδια αυτά παρουσιάζονται πολύ πυκνά σε μεγάλο εύρος στο περιβάλλον, όπου μπορούν να απορροφήσουν επιπλέον ρύπους (Singla *et al.*, 2020; Conesa, 2022). Η έκθεση στα πλαστικά που έχουν απορροφήσει ρύπους μπορεί να προκαλέσει χρόνια τοξικότητα στους οργανισμούς που εκτίθενται (Li, Liu and Paul Chen, 2018).

Το πλαστικό είναι ευρέως διανεμημένο σε πληθώρα περιβαλλόντων επηρεάζοντας τα περισσότερα είδη οργανισμών. Η διανομή κυρίως προκύπτει από την απόρριψη πλαστικών σκουπιδιών σε χωματερές και εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων. (Nithin, Sundaramanickam and Hassanshahian, 2022).

Σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην πολιτεία Ιλλινόις των Η.Π.Α. (Panno *et al.*, 2019) παρατηρήθηκαν μικροπλαστικά σε υπόγεια ύδατα και προτάθηκε ότι προήλθαν από αποστράγγιση / σήψη δεξαμενών ή από τις εκροές μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που εισέρχονται στους υδροφορείς, για να βελτιώσουν την ποσότητα των υπόγειων υδάτων. Μια επιπλέον εναλλακτική προέλευση των NPs στα υπόγεια ύδατα, που έθεσαν στην μελέτη αυτή, είναι ότι τα λύματα από εγκαταστάσεις παραγωγής πετρελαίου και αερίου εκρέουν σε υδροφορείς ανεφοδιασμών υπόγειων υδάτων.

Συνεπώς, η εμφάνιση μικροπλαστικών στα υπόγεια ύδατα προκύπτει εξαιτίας ακούσιων ή εκούσιων εκροών στους υπόγειους υδροφορείς (Panno *et al.*, 2019; Nithin, Sundaramanickam and Hassanshahian, 2022).

3.6 Πρόσθετα Τροφίμων και Τεχνικά Γλυκαντικά

Ο κιτρικός τριαιθυλεστέρας χρησιμοποιείται ως πρόσθετο τροφίμων για την εξισορρόπηση αφρών, όπως το ασπράδι του αβγού. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως πλαστικοποιητής σε φαρμακευτικές επικαλύψεις. Οι ενώσεις βουτυλιωμένη υδροανισόλη (BHA) και βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο (BHT) χρησιμοποιούνται, για ν' αποτρέψουν την εμφάνιση λιπών στα τρόφιμα. Μερικά ακόμη γνωστά πρόσθετα τροφίμων περιέχουν τις εξής ενώσεις: καμφορά, ηλιοτροπίνη, εξανοϊκό οξύ, μενθόλη, φαινυλαιθυλική αλκοόλη, τριακετίνη και τερπινεόλη κ.α. Οι ενώσεις αυτές είναι σημαντικής απασχόλησης, διότι έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να εμπλέκονται ως οξειδωτικά ή ενδοκρινικοί διαταράκτες (Stuart *et al.*, 2012a)

Πρόσθετα τροφίμων έχουν παρατηρηθεί στα υπόγεια ύδατα μαζί με τις γλυκαντικές ενώσεις (ακεσουλφάμη, σακχαρίνη, σουκραλόζη) και άλλα συντηρητικά, όπως οι παραβένες. Οι μελέτες που πραγματοποιούνται τα τελευταία χρόνια είναι όλο και πιο αναλυτικές σχετικά με την εμφάνιση των τεχνητών γλυκαντικών στο υδάτινο οικοσύστημα. Παρόλα αυτά, στα υπόγεια ύδατα, οι πληροφορίες για αυτήν την ομάδα ρύπων είναι ελλιπής. Συγκεκριμένα, αυτή η ομάδα ρύπων δεν έχει μελετηθεί καλά στα υπόγεια ύδατα αλλά ενδείκνυνται να χαρακτηριστούν σημαντικής απασχόλησης ρύποι και να εμπεριέχονται στις μελλοντικές έρευνες για την ρύπανση των υπογείων υδάτων (Buerge *et al.*, 2009; Scheurer, Brauch and Lange, 2009 ; Lapworth *et al.*, 2012).

Η μεγαλύτερη κατανάλωση γλυκαντικών παρατηρείται στα τρόφιμα και κυρίως στα τρόφιμα χαμηλών θερμίδων. Επομένως, οι γλυκαντικές ενώσεις ανιχνεύονται πλέον σε σταθερή συχνότητα και σε συγκεντρώσεις μερικών μg/L στα οικιακά λύματα. Ύστερα, από τις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (WW.T.P.) οι ενώσεις ακεσουλφάμη και σουκραλόζη δεν εξαλείφονται πλήρως και οι ενώσεις που βιοαποικοδομούνται εύκολα (π.χ. τα κυκλαμικά και η σακχαρίνη) εξακολουθούν να είναι ανιχνεύσιμα στα επεξεργασμένα λύματα. Επίσης, η ακεσουλφάμη έχει παρατηρηθεί σε μεγάλο βαθμό σε δείγματα υπογείων υδάτων και χαρακτηρίζεται

πλέον ως ένας κατάλληλος χημικός δείκτης οικιακών λυμάτων σε φυσικά ύδατα (Buerge et al., 2011).

Οι οδοί των γλυκαντικών στα υπόγεια ύδατα γίνεται κυρίως από το χερσαίο περιβάλλον, όπως μέσω μολυσμένων επιφανειακών υδάτων και μέσω της χρήσης λυματολάσπης ως λίπασμα στην γεωργία. Ακόμη, οι ρύποι αυτοί διαρρέουν στα υπόγεια ύδατα μέσω μη επεξεργασμένων λυμάτων που κυκλοφορούν στους υπονόμους και με διαρροές από αυτούς οδηγούνται στα υπόγεια ύδατα (Buerge et al., 2011).

Η ανθρώπινη κατανάλωση δεν θεωρείται οριστική πηγή γλυκαντικών ουσιών στο περιβάλλον. Έχει παρατηρηθεί σε αρκετές χώρες (μια από αυτές είναι και η Ελβετία) ότι η σακχαρίνη χρησιμοποιείται επίσης και ως πρόσθετο τροφίμων, τόσο στους ανθρώπους, όσο και στις ζωοτροφές χοιριδίων.

Η ένωση αυτή, κατ' επέκταση εισχωρεί σε γεωργικές εκτάσεις από την εφαρμογή της κοπριάς και θεωρείται ένας από τους σημαντικότερους μεταβολίτες ορισμένων ζιζανιοκτόνων σουλφονυλουρίας (metsulfuronmethyl, tribenuron-methyl, propoxycarbazone) (Buerge et al., 2011).

Οι ιδιότητες των τεχνητών γλυκαντικών είναι ότι θεωρούνται εξαιρετικά υδατοδιαλυτά (4-1000 g/L) αλλά και υδρόφιλα μόρια ($\log K_{ow} < 0.91$). Επομένως, στην υδατική τους φάση συνήθως χωρίζονται. Έχει αποδειχθεί ότι όλα τα τεχνητά γλυκαντικά, που έχουν ανιχνευθεί στα λύματα, έχουν οδηγηθεί στα υπόγεια ύδατα, όπως η ακεσουλφάμη, το κυκλαμικό, η σουκραλόζη και η σακχαρίνη. Οι μεταβολίτες (TPs) των παραπάνω ουσιών εμφανίζονται ως συνέπεια βιοτικών και αβιοτικών διεργασιών υποβάθμισης. Στα υπόγεια ύδατα, η εμφάνιση αυτών των TPs γλυκαντικών δεν έχει μελετηθεί καλά ακόμη (Postigo and Barceló, 2015).

Με βάση τις τελευταίες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί για τις γλυκαντικές ενώσεις, η ακεσουλφάμη είναι αποδεδειγμένα η ένωση, η οποία έχει ανιχνευθεί με την μεγαλύτερη συχνότητα αλλά και ποσότητα στα υπόγεια ύδατα. Συγκεκριμένα, σε ρηχό ύψος υπογείων υδάτων από έρευνα που πραγματοποιήθηκε στον Καναδά, βρέθηκε το τεχνητό αυτό γλυκαντικό σε συγκεντρώσεις που φτάνουν μέχρι 34 µg/L. Η ακεσουλφάμη χαρακτηρίζεται από μεγάλη περιβαλλοντική αντοχή και είναι υπό μελέτη το να αποτελέσει αυτή η ένωση χαρακτηριστικό δείκτη ρύπανσης λυμάτων. Σε χώρο που βρίσκεται κάτω από εγκαταστάσεις υγειονομικής ταφής στον Καναδά, συγκεντρώσεις σακχαρίνης μετρήθηκαν έως και 250 µg/L. Προφανώς, εκεί τα υπόγεια ύδατα επηρεάζονται από τα λύματα ή και τα στραγγίσματα των Χ.Υ.Τ.Α. (Postigo and Barceló, 2015 Buerge et al., 2011).

Η σουκραλόζη, η ασπαρτάμη χρησιμοποιούνται ως αντικαταστάτες της ζάχαρης σε πολλά διαιτητικά προϊόντα και χρησιμοποιούνται για την ανθρώπινη κατανάλωση. Μέσω της ανθρώπινης έκκρισης, αυτά εισέρχονται στο αποχετευτικό σύστημα και τα λύματα (Saucedo-Vence et al., 2017a).

3.7 Ενώσεις τρόπου ζωής (Lifestyle)

Η ομάδα αυτή αναδυόμενων ρύπων αποτελείται κυρίως από ανθρωπογενείς ρύπους που προκαλούνται από την καθημερινότητα των ανθρώπων (Postigo and Barceló, 2015). Κατά κύριο λόγο οι ενώσεις τρόπου ζωής εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω της εκκένωσης των λυμάτων (Postigo and Barceló, 2015). Οι ενώσεις αυτές περιλαμβάνουν κυρίως την καφεΐνη και τη νικοτίνη (Lapworth et al., 2012a). Πηγές καφεΐνης και νικοτίνης στα υπόγεια ύδατα, πέρα της εκκένωσης λυμάτων, αποτελούν επίσης οι σιπτικές δεξαμενές και οι επαναπληρώσεις του υδροφόρου οριζόντα, που επλήγησαν από επεξεργασμένα λύματα ή άρδευση (Postigo and Barceló, 2015).

Η καφεΐνη χαρακτηρίζεται από την μεγάλη συχνότητα χρήσης της στην καθημερινότητα και αυτό αιτιολογεί την σημαντική περιβαλλοντική ρύπανση που φέρει. Αποτελεί κύριο συστατικό στον καφέ, το τσάι, τη σοκολάτα και τα αναψυκτικά. Σύμφωνα με παγκόσμιες εκτιμήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί αναφέρεται ότι η καθημερινή κατανάλωση καφεΐνης από τον άνθρωπο αγγίζει τα 460.000 κιλά. Ο ημερήσιος αριθμός κατανάλωσης καφεΐνης ανά άτομο στις Ηνωμένες Πολιτείες είναι 210mg ενώ σε εθνικό επίπεδο έχει καταγραφεί στο περίπου ημερήσια κατανάλωση καφεΐνης 63.000kg. Επόμενο στάδιο είναι μέρος της κατανάλωσης αυτής να οδηγείται σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και ορισμένη ποσότητα καφεΐνης να εκλύεται σε υδρόβια συστήματα λήψης (Moore et al., 2008).

Γενικότερα, οι μέγιστες συγκεντρώσεις καφεΐνης που έχουν αναφερθεί σε λύματα κυμαίνονται από 11×10^4 έως 13×10^4 ng/L και χρησιμοποιείται ως δείκτης ανθρωπογενούς δραστηριότητας και ρύπανσης των λυμάτων (Lapworth et al., 2012a). Η συχνότητα εύρεσης της καφεΐνης στους υδροφορείς των Ηνωμένων Πολιτειών είναι πολύ μικρότερη από αυτήν στην Ευρώπη. Οι κύριοι μεταβολίτες (TPs) της καφεΐνης είναι: η παραξαθίνη, η 3-μεθυλξανθίνη, η 1-μεθυλξανθίνη και η θεοφυλλίνη. Της νικοτίνης, η κοτινίνη η οποία έχει παρατηρηθεί εξίσου σε σημαντικό βαθμό στα υπόγεια ύδατα. Οι συγκεντρώσεις των μεταβολιτών αναφέρονται να είναι προσεγγιστικά στον ίδιο βαθμό με τις μητρικές τους ενώσεις αλλά η διαφορά τους είναι στην συχνότητα εμφάνισής τους, καθώς είναι αρκετά μικρότερη (Postigo and Barceló, 2015).

Η καφεΐνη, η νικοτίνη και η κοτινίνη είναι ανιχνευμένες ενώσεις σε μεγάλο εύρος στα υπόγεια ύδατα που είναι επηρεασμένα από τα λύματα με υψηλές συγκεντρώσεις τεχνικών γλυκαντικών (ακεσουλφάμη, σακχαρίνη, κυκλαμικό και σουκραλόζη) (Stuart et al., 2012a).

3.8 Βιομηχανικές Ενώσεις

Η ομάδα αυτή αναδυόμενων ρύπων περιέχει το μεγαλύτερο εύρος κατηγοριών ρύπων που μπορούν να ελευθερωθούν στο περιβάλλον. Αποτελείται από επιφανειοδραστικές ουσίες, αντιοξειδωτικά, επιβραδυντικά φλόγας και ιοντικά υγρά (Jurado et al., 2012; Lapworth et al., 2012a; Murray et al., 2010; Richardson and Ternes, 2011; Stuart et al., 2012a). Μερικοί από αυτούς τους ρύπους έχουν καθιερώσει ήδη περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως οι χλωριούχοι διαλύτες, οι υδρογονάνθρακες πετρελαίου συμπεριλαμβανομένων των πολυαρωματικών υδρογονανθράκων και το καύσιμο οξυγονούχο μεθύλιο τριτοταγής-βουτυλαιθέρα, πλαστικοποιητές/ ρητίνες δισφαινόλες και φθαλικές ενώσεις (Moran et al., 2007, 2005; Verliefde et al., 2007).

Πολλές βιομηχανικές ενώσεις, που έχουν προκαλέσει ήδη σοβαρά οικολογικά προβλήματα, έχουν καταταχτεί ως ρύποι σημαντικής απασχόλησης ή έχουν ήδη όρια συγκέντρωσης στο πόσιμο νερό, δεν θεωρούνται δηλαδή πλέον αναδυόμενοι ρύποι.

Βιομηχανικές ενώσεις που θεωρούνται ρύποι σημαντικής απασχόλησης είναι οι εξής:

3.8.1 Αντιοξειδωτικά

Οι δύο ευρύτερες ενώσεις αυτής της κατηγορίας είναι η βουτυλιωμένη υδροξυανισόλη (BHA) και το βουτυλιωμένο υδροξυτολουόλιο (BHT), οι οποίες αποδεδειγμένα φέρουν τοξικές παρενέργειες στους υδρόβιους οργανισμούς. Η χρησιμότητά τους είναι κυρίως σε προϊόντα πετρελαίου και καουτσούκ ή στη συντήρηση των τροφίμων (Murray et al., 2010).

3.8.2 Επιβραδυντικά φλόγας

Ως συστατικά ψυκτικών μέσων, προστατευτικών επικαλύψεων, επιβραδυντικών φλόγας κτλ. χρησιμοποιούνται συνήθως οι υπερφθοριωμένες ενώσεις, οι οποίες εμπεριέχονται σε μια υδρόφοβη αλκυλιωμένη αλυσίδα με άτομα φθορίου. Το υπερφθοροκτανοϊκό οξύ (perfluorooctanoic acid PFOA), το σουλφονικό υπεφθοροκτάνιο (perfluorooctane sulfonate (PFOS) και οι πολυβρωμιωμένοι διφαινυλαιθέρες (Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) έχουν μόλις νομοθετηθεί και έχουν περάσει στην κατηγορία των επίμονων οργανικών ρύπων (persistent organic pollutants (POPs). Περιστασιακά ανιχνεύονται στα υπόγεια ύδατα και τα επιβραδυντικά φλόγας των οργανοφωσφορικών (Organophosphates (OPs)). Οι κυριότερες πηγές εισόδου των επιβραδυντικών φλόγας στους υδροφόρους ορίζοντες θεωρείται ότι είναι οι χώροι υγειονομικής ταφής και οι εγκαταστάσεις MAR. Συγκεκριμένα, σε έρευνες, που έγιναν σε περιοχές κάτω από χώρους υγειονομικής ταφής, εντοπίστηκαν σημαντικά μεγάλες συγκεντρώσεις TCEP [τρεις(2-καρβοξυαιθυλο)φωσφίνης], TCP [Τρεις (1-χλωρο-2-προπυλ) φωσφορικού] και TnBP [τρι(κ-βουτυλ)φωσφορικού]. Μέσω των στραγγισμάτων από τους χώρους υγειονομικής ταφής έχει παρατηρηθεί επίσης ότι οι ουσίες PFAS [υπερφθοροαλκύλιο και πολυφθοροαλκύλιο (Per and polyfluoroalkyl substances)] συμβάλλουν στην ρύπανση των υπογείων υδάτων (Postigo and Barceló, 2015; Richardson and Ternes, 2011).

3.8.3 Φαινόλες

Η κατηγορία αυτή ρύπων αποτελείται από τις δισφαινόλες, όπως η δισφαινόλη Α (BPA) και η δισφαινόλη F (BPF), οι οποίες είναι συστατικά εποξειδικών ρητινών, πλαστικών και μυκητοκτόνα. Αποτελείται ακόμη και από τις αλκυλοφαινόλες που χρησιμοποιούνται κυρίως για την Παρασκευή οικιακών και βιομηχανικών προϊόντων (Richardson and Ternes, 2011).

3.8.4 Επιφανειοδραστικές ουσίες

Οι ουσίες αυτές συναντώνται κυρίως στα καθαριστικά, απολυμαντικά και απορρυπαντικά. Τα ναφθενικά οξέα [Naphthenic Acids (NAs)] είναι ουσίες που έχουν όμοιες ιδιότητες με τις επιφανειοδραστικές και με πολύπλοκο μίγμα ενώσεων.

Ανιχνεύονται συνήθως στα υπόγεια ύδατα που βρίσκονται κοντά σε θέσεις εξόρυξης πετρελαίου. Χαρακτηρίζονται αναδυόμενοι ρύποι, καθώς λόγω του πολύπλοκου μίγματος ισομερών και ομολόγων η μελέτη τους καθίσταται πολύ απαιτητική (Richardson and Ternes, 2011).

3.8.5 Ιοντικά υγρά

Το επιστημονικό ενδιαφέρον γύρω από τα ιοντικά υγρά έχει αυξηθεί το τελευταίο διάστημα, καθώς αποτελούν έναν από τους πιο πολυζήτητους τομείς της χημείας. Αυτό συμβαίνει, διότι πλέον τα ιοντικά υγρά είναι οργανικά άλατα με χαμηλό σημείο τήξης με αποτέλεσμα να γίνονται κατάλληλα για αντικαταστάτες σε παραδοσιακούς διαλύτες. Παρόλα αυτά, οι γνώσεις περί τοξικότητας και περιβαλλοντικών κινδύνων για τα ιοντικά υγρά είναι περιορισμένες και ενδέχεται να αποτελέσουν απειλή για τα υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα (Richardson and Ternes, 2011).

3.8.6 Σιλοξάνες

Οι σιλοξάνες έχουν εντοπιστεί σε λύματα, ύδατα ποταμών και χώρους υγειονομικής ταφής. Αποτελούν ένα νέο τομέα έρευνας για τα υπόγεια ύδατα. Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τις κυκλικές σιλοξάνες, οκταμεθυλοκυκλοτετρασιλοξάνη (D4), δεκαμεθυλοκυκλοεπτασιλοξάνη (D5), δωδεκαμεθυλοκυκλοεξασιλοξάνη (D6) και τετραδεκαμεθυλοκυκλοεπτασιλοξάνη (D7). Χρησιμοποιούνται κυρίως σε καλλυντικά και προϊόντα προσωπικής φροντίδας αλλά και σε οικιακά προϊόντα, όπως καθαριστικά και μαγειρικά σκεύη (Richardson and Ternes, 2011).

Σε πολλούς από τους βιομηχανικούς ρύπους έχουν ρυθμιστεί οι ελάχιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις στο πόσιμο νερό και στα επιφανειακά ύδατα από την Ευρωπαϊκή Ένωση ή την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency) σύμφωνα με την τοξικότητα ή/και το δυναμικό βιοσυσσώρευσης. Ο παρακάτω πίνακας παραθέτει πληροφορίες σχετικά με τις συγκεντρώσεις που έχουν βρεθεί οι βιομηχανικοί ρύποι στα υπόγεια ύδατα:

Βιομηχανικοί Ρύποι	Συγκεντρώσεις στα υπόγεια ύδατα (μg/L)
Βενζόλιο	0,3-1.900
Βρωμιωμένα διφαινυλαιθέρες	0,0002-0,23
Τετραχλωρομεθάνιο	0,01–2.377
1,2- διχλωροβενζόλιο	0,04-0,14
1,4-διχλωροβενζόλιο	0,21
1,2-διχλωροαιθάνιο	0,01-147
1,2-διχλωροαιθυλένιο	7,73-0,66
1,1-διχλωροαιθυλένιο	1,75
Διχλωρομεθάνιο	0,004-316
Δι(2-αιθυλεξυλο)φθαλικό δισαιθυλεστέρας (DEHP)	0,06-46
Ναφθαλίνη	0,3-334
Νονυλφαινόλες (4-νονυλφαινόλη)	0,05-3.850
Οκτυλφαινόλη (4-(1,1',3,3'-τετραμεθυλ- βουτυλ)-φαινόλη)	0,001-1,8
Πενταχλωροβενζόλιο	0,0003-0,002
Πενταχλωροφαινόλη	0,418-6.000
Βενζο(α)πυρένιο	0,0004-0,31
Πολυχλωριωμένα διφαινύλια(PCBs)	<0,1
Τετραχλωροαιθυλένιο (PCE)	0,01-6.000
Τολουόλη	0,003-5.100
Τριχλωροαιθυλένιο (TCE)	0,002-230
Τριχλωροβενζόλια	0,0004-0,45
1,1,1-τριχλωροαιθάνιο	0,85
1,1,2-τριχλωροαιθάνιο	0,03-40
χλωροφόρμιο	0,02-130
Περφλουοροοκτανικό σουλφονικό οξύ και τα παράγωγά του (PFOS)	0,004-0,135
Εξαβρωμοκυκλοδοδεκάνη	0,0003-0,0006
Ξυλένια	0,01-4.000

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις των Βιομηχανικών Ρύπων που έχουν ανιχνευθεί στα υπόγεια ύδατα σε μg/L (Postigo and Barceló, 2015).

4. Συσχέτιση των αναδυόμενων ρύπων με τα υπόγεια ύδατα

Η παγκόσμια κοινωνικοοικονομική ανάπτυξη βασίζεται σε έναν μεγάλο βαθμό στους πόρους των υπογείων υδάτων. Η ποιότητα των υπογείων υδάτων αποτελεί σημαντική ανησυχία, διότι είναι η βασικότερη παράμετρος για την αξιοποίηση του ύδατος, κυρίως ως πόσιμο νερό στις αστικές περιοχές αλλά και ως αρδευτικό νερό στις αγροτικές. Pradhan et al., 2023a).

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων οδηγεί σε ποικίλες δυσμενείς συνέπειες για την υγεία των ανθρώπων και του υδάτινου οικοσυστήματος. Ένας μεγάλος αριθμός αναδυόμενων ρύπων όλο και αυξάνεται, με συνέπεια την ρύπανση των υπογείων υδάτων. Όμως οι πληροφορίες και τα δεδομένα στους περισσότερους από αυτούς είναι ελλιπείς ή δεν υπάρχουν καθόλου (Pradhan et al., 2023a).

Οι διαφορετικοί παράμετροι, που επηρεάζουν την ποιότητα των υπογείων υδάτων, είναι ο τύπος του εδάφους αλλά και του πετρώματος, η θερμοκρασία, η πίεση και οι υδρογεωχημικές διεργασίες που επηρεάζονται από τη διαλυτότητα του εδάφους (Santos et al., 2008). Από χημική προσέγγιση των υπογείων υδάτων, ένας υδροφορέας διοικείται από υδρογεωχημικές προόδους μαζί με τις αλληλεπιδράσεις νερού-ιζήματος που περιλαμβάνουν την υδρόλυση, την οξειδωση-αναγωγή, τη προσρόφηση, την ανταλλαγή κατιόντων κτλ. (Chakraborty et al., 2021).

Στην έρευνα σχετικά με την συσχέτιση των αναδυόμενων ρύπων με τα υπόγεια ύδατα για την πλειοψηφία των ρύπων υπάρχει μεγάλη ασάφεια όσον αφορά και την οδό τους, που ακολουθούν από την πηγή έως τον υποδοχέα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι υπάρχουν ελλιπείς γνώσεις και πληροφορίες για τους νέους αυτούς ρύπους, με αποτέλεσμα να καθίσταται η έρευνα δύσκολη και μη ολοκληρωμένη. Επίσης, ένας άλλος παράγοντας που καθιστά δύσκολη την προσέγγιση τους είναι ότι η οδός και η τύχη των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ρυπαντή και του υδροφόρου ορίζοντα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, τη διαλυτότητα του στο νερό, η πολικότητα, η πτητικότητα, το Kow και το Dow αλλά και άλλα περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά, όπως το pH, συγκέντρωση οργανικού φορτίου, η κατακρήμνιση και το βάθος των υπογείων υδάτων (Jurado et al., 2012; Pradhan et al., 2023a). Αυτές οι ιδιότητες είναι καίριας σημασίας, καθώς μπορούν μέσω αυτών να καθοριστεί η ζωή των ECs στα υπόγεια ύδατα (Stefanakis and Becker, 2020).

4.1 Φυσικοχημικές Ιδιότητες των αναδυόμενων ρύπων

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού ή αλλιώς συντελεστής λιποφιλίας (Kow ή P), συνήθως εμφανίζεται ως Log Kow και εκφράζει πόσο υδροφιλικός ή υδροφοβικός είναι ένας ρύπος. Πιο αναλυτικά εάν η τιμή του Log Kow είναι μικρότερη του τέσσερα ο ρύπος χαρακτηρίζεται ως υδροφιλικός ενώ αν είναι μεγαλύτερη του τέσσερα χαρακτηρίζεται υδρόφοβος. Ο συντελεστής αυτός σε συνδυασμό με την υδατοδιαλυτότητα (Sw) αποτελούν σημαντικές παράμετροι των ιδιοτήτων των ρύπων. Αυτό συμβαίνει, διότι μπορούν να προσφέρουν πληροφορίες χρήσιμες σχετικά με την

τύχη τους στα υπόγεια ύδατα. Συγκεκριμένα, ρύποι με υψηλό συντελεστή κατανομής οκτανόλης, δηλαδή υδροφοβικοί ρύποι, έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται και ν' αναπτύσσουν ευκολότερα από άλλους ρύπους την δυνατότητα να προσροφώνται σε οργανική ύλη.

Απεναντίας, υδροφιλικόι ρύποι τείνουν να έχουν υψηλή υδατοδιαλυτότητα και αντίστοιχα χαμηλή ικανότητα βιοσυσσώρευσης. Επομένως, οι συντελεστές προσρόφησης σε εδάφη και ιζήματα είναι εξίσου χαμηλοί (Jurado et al., 2012).

Στην κατηγορία των φυτοφαρμάκων, υπάρχει ο δείκτης GUS που εκτιμά την ικανότητα εκχύλισης ενός φυτοφαρμάκου. Άρα, υποδηλώνει την κινητικότητα του. Ο δείκτης αυτός χρησιμοποιείται ευρέως σε μελέτες και εκφράζεται ως δείκτης βαθμολογίας απόπλυσης υπογείων υδάτων. Η χρησιμότητα αυτού του δείκτη είναι εξαιρετικά σημαντική, καθώς μπορεί να εκτιμηθεί, εάν θα πραγματοποιηθεί η μεταφορά του ρύπου σε υπόγειους υδροφορείς ή εάν θα δεσμεύονται σε ιζήματα.

- **GUS > 2,8**

Οι ρύποι φυτοφαρμάκων με δείκτη μικρότερο της τιμής 2,8 χαρακτηρίζονται από υψηλή κινητικότητα και ικανότητα μεταφοράς στα υπόγεια ύδατα.

- **1,8 <GUS< 2,8**

Τα φυτοφάρμακα που ανήκουν σε αυτό το εύρος έχουν ενδιάμεση κινητικότητα και βρίσκονται στη μεταβατική ζώνη, πρέπει δηλαδή να μελετηθούν παραπάνω.

- **GUS< 1,8**

Οι ρύποι φυτοφαρμάκων με δείκτη μικρότερο της τιμής 1,8 χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά χαμηλή κινητικότητα και μη ικανότητα μεταφοράς στα υπόγεια ύδατα

(Galhano, 2011; Jurado et al., 2012).

Για την ομάδα των φαρμακευτικών ουσιών, που αποτελούν κατηγορία αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα, ορισμένες ουσίες, όπως η καρβαμαζεπίνη, έχουν χαρακτηριστεί ως δείκτες για την ανθρωπογενή επίδραση στο υδάτινο περιβάλλον, καθώς σύμφωνα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες παρουσιάζουν υδρόφιλη συμπεριφορά και εμφανίζονται αρκετά συχνά στα υδάτινα οικοσυστήματα (Jurado et al., 2012).

Κατηγορία ECs	Ομάδα	Ρύπος	Log Kow	Sw (mg/L)	Gus
Παρασιτοκτόνα	Τριαζίνες	Ατραζίνη	2,61	34,7	3,75
		Σιμαζίνη	2,18	6,2	3,35
		DEA	1,51	3,200	3,54
		TBA	3,21	8,5	3,07
		Terbutryn	3,74	25	
		DIA	1,15	670	
		Κυαναζίνη	2,22	170	2,07
		Προπαζίνη	2,93	8,6	
	Ουρίες	Διουρόνη	2,68	42	1,83
		Ισοπροτουρόνη	2,87	65	2,07

	Οργανοφωσφόρος	Χλωροτολουρόνη	2,41	70	2,79
		Λινουρόνη	3,2	75	2,03
		Διαζινόνη	3,81	40	1,14
		Διμεθοϊκό	0,78	25.000	1,05
		Χλορφενβίνφος	3,81	124	
Δινιτροανιλίνες	Ανιλίδες	Φενιτροθίωνη	3,3	38	0,64
		Τριφλουραλίνη	5,34	0,184	
		Αλαχλώρη	3,52	240	2,19
		Μετολαχλώρη	3,13	530	3,32
		Σουλφαμεθοξαζόλη	0,89	610	
		Σουλφαπυριδίνη	0,35	268	
PhACs	SAs	Σουλφαθειαζόλη	0,05	373	
		Σουλφαδιαζίνη	-0,09	77	
		Σουλφαδιμεθοξίνη	1,63	343	
		Σουλφαμεθαζίνη	0,89	1.500	
		Σουλφαμεθιζόλη	0,54	1.050	
		Σουλφαμεραζίνη	0,14	202	
		Σουλφαμεθοξυπυριδαζίνη	0,32	147	
		Σουλφισοξαζόλη	1,01	300	
		N4-ακετυλ σουλφαμεθαζίνη	1,58	1.150	
	Ψυχιατρικά φάρμακα	Καρβαμαζεπίνη	2,45	17,7	
		Διαζεπάμη	2,82	50	
	Ρυθμιστές λιπιδίων	Γεμφιβροζίλη	4,77	10,9	
	Καρδιακοί παράγοντες	Υδροχλωροθειαζίδη	-0,07	722	
	Αναλγητικά	Ακεταμινοφαίνη	0,46	14.000	
		Κωδεΐνη	1,19	9.000	
		Κετοπροφαίνη	3,12	51	
		Μεφαιναμικό οξύ	5,12	20	
		Προπυφαιναζόνη	1,94	3E+06	
	β-blockers	Ατενολόλη	0,16	13.300	
		Μετοπρολόλη	1,88	16.900	
		Propranolol	3,48	61.7	
		Σοταλόλη	0,24	5.510	
		Σαλβουταμόλη	0,64	14.100	
Βιομηχανικοί ρύποι	Τασιενεργά	NP	5,92	5.000	
		OP	5,28	5	
	Φαινόλες	BPA	3,32	120	

	Φθαλικές ενώσεις	DEHP	7,6	0,27	
DAs	Οπιοειδή	Μεθαδόνη	3,93	48,5	
		Ηρωίνη	1,58	600	
		Μορφίνη	0,89	149	
	Ενώσεις Κοκαΐνης	Κοκαΐνη	2,3	1.800	
		Βενζοϋλεκγονίνη	-1,32	88.300	
	Κανναβινοειδ ή	THC	7,6	2.800	
	Αμφεταμίνες	Αμφεταμίνη	1,76	28.000	
Οιστρογόνα		Οιστρόνη	3,13	30	
		Έστριολ	2,45	441	
		Αιθινυλοιστραδιόλη	3,67	11,3	
		Εστραδιόλη	4,01	3,6	
Ενώσεις Τρόπου ζωής		Καφεΐνη	-0,07	21.600	
		Νικοτίνη	1,17	1E+0,6	

Πίνακας 5: Φυσικοχημικές ιδιότητες (Log Kow, Sw, Gus) ανά ρύπο, ομάδα και κατηγορία (Jurado et al., 2012).

Πολλοί αναδυόμενοι ρύποι εμφανίζονται στο περιβάλλον ως επίμονοι στην μεγαλύτερη έκτασή τους και οι πηγές δεν είναι αποκλειστικά από βιομηχανικές περιοχές αλλά και από απομακρυσμένες περιοχές. Στον πίνακα 5 αναφέρονται κοινοί ρύποι αναδυόμενης απασχόλησης και τα κύρια χαρακτηριστικά τους, όπως η επιμονή στα υπόγεια ύδατα και η βιοσυσσώρευση. Κάποιοι ρύποι δεν αλλοιώνονται εύκολα στο περιβάλλον, όπως τα βαρέα μέταλλα. Ορισμένοι οργανικοί ρύποι αποικοδομούνται με αρκετά αργό ρυθμό, κυρίως οι φαρμακευτικοί ρύποι, όπως η καρβαμαζεπίνη και η σουλφαμεθοξαζόλη. Επιπλέον, αυτήν την ιδιότητα την εμφανίζουν και οι ρύποι DDT, EDTA και οι υπερφθοριωμένες ενώσεις (Schwarzenbach et al., 2006).

Η διαχείριση των ECs αποτελεί πρόκληση για τις παραδοσιακές πολιτικές κανονιστικές ρυθμίσεις και τις υπάρχουσες υποδομές επεξεργασίας αποβλήτων υδάτων που επικεντρώνονται στην απομάκρυνση θρεπτικών ουσιών, διαλυτών οργανικών, κολλοειδών και αιωρούμενων σωματιδίων, καθώς και παθογόνων, και δεν έχουν σχεδιαστεί για να τα αφαιρέσουν. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ECs, όπως η υδροφοβία, οι λειτουργικότητες, η φόρτιση, το μέγεθος και η σταθερά διάλυσης, επηρεάζουν την αποδοτικότητα αφαίρεσής τους. (Puri et al., 2023)

ECs	Πηγή	Επιμονή και Βιοσυσσώρευση
Δισφαινόλη Α	Πλαστικά και εποξική ρητίνη	Δεν βιοσυσσωρεύεται

Σουλφαμίδες	Φαρμακευτικά προϊόντα ανθρώπινης και κτηνιατρικής προέλευσης	Ελαφρώς έως πολύ επίμονο
Τετρακυκλίνες	Φαρμακευτικά προϊόντα ανθρώπινης και κτηνιατρικής προέλευσης	Μέτρια έως πολύ επίμονο
MTBE	Πρόσθετο βενζίνης	Επίμονο, μη βιοσυσσωρευτικό, πανταχού παρών στην ατμόσφαιρα

Πίνακας 6: Ορισμένοι αναδυόμενοι ρύποι, η προέλευση τους και η επιμονή τους και βιοσυσσώρευση τους στα υπόγεια ύδατα (Stefanakis and Becker, 2020).

4.2 Τοξικότητα

Οι βλαβερές επιδράσεις των χημικών ουσιών μπορούν να αξιολογηθούν με διάφορους τρόπους. Η οξεία τοξικότητα μιας χημικής ουσίας αναφέρεται στην ικανότητά της να προκαλεί βλάβη από μία μοναδική και σύντομη έκθεση στον άνθρωπο ή στο περιβάλλον. Αυτό είναι πιθανόν να είναι σχετικό σε ατυχήματα και διαρροές, όπου η επίδραση στην υγεία είναι άμεση. Η χρόνια τοξικότητα είναι ικανότητα μιας χημικής ένωσης να προκαλεί βλάβη από επαναλαμβανόμενη ή παρατεταμένη έκθεση, όπως στο βιομηχανικό περιβάλλον ή μέσω τροφίμων ή πόσιμου νερού.

Οι χρόνιες επιδράσεις μιας ουσίας μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε διάφορους τύπους, όπως: τοξικότητα (ικανότητα πρόκλησης ανειδίκευτων βλαβών), καρκινογένεση (ικανότητα παραγωγής όγκων), μεταλλαξιογένεση (ικανότητα πρόκλησης αλλαγής του γενετικού υλικού) και τερατογένεση (επιδράσεις στο έμβρυο). Οι γενοτοξικοί καρκινογόνοι, οι οποίοι θεωρούνται ότι αποτελούν τον μεγαλύτερο κίνδυνο για τους ανθρώπους, προκαλούν καρκίνο διαταράσσοντας τη γενετική πληροφορία των επηρεαζόμενων κυττάρων. Άλλες δυνητικές επιδράσεις είναι οι αλλεργίες και η διαταραχή του ανοσοποιητικού και νευρικού συστήματος. Οι τοξικές επιδράσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό προτεραιοτήτων στην παρακολούθηση ρύπανσης (Stuart et al., 2012a).

Σε μια αξιολόγηση που πραγματοποιήθηκε σε μια σειρά από νέα επικίνδυνα ρυπογόνα, που εντοπίστηκαν σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα στους λεκανοπεριφερειακούς ποταμούς του Ρήνου και του Μάας, λήφθηκαν υπόψη μόνο σχετικά πολικές ενώσεις ($K_{ow} < 3$), καθώς αυτές ήταν λιγότερο πιθανό να αφαιρεθούν στην επεξεργασία πόσιμου νερού. Οι πηγές δεδομένων περιλάμβαναν τα δεδομένα παρακολούθησης ύδατος από τις υπηρεσίες ύδρευσης και αποχέτευσης, τόσο στη Γερμανία, όσο και στην Ολλανδία, καθώς και τιμές από τη βιβλιογραφία. Τιμές οδηγίων πόσιμου νερού αποδόθηκαν, είτε χρησιμοποιώντας υπάρχουσες τιμές από την USEPA ή τον WHO (USEPA, 2006; WHO, 2010) είτε παράγοντας τιμές βασιζόμενοι σε τοξικολογικά δεδομένα (Schriks et al., 2010).

Για το υπόγειο νερό οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ήταν για το μεθυλοτριαιθυλβουτυλαιθέρα, MTBE (οξυγονωτικό καυσίμου). Η πλειονότητα των ενώσεων δεν παρουσίασαν κανέναν αισθητό κίνδυνο με αυτήν την προσέγγιση. Οι ενώσεις με την υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με τις οδηγίες ήταν η 1,4-διοξάνη (διαλυτικό), η καρβαμαζεπίνη (ψυχιατρικό φάρμακο) και το περφλουοροοκτανοσουλφονικό οξύ (αφροσβήστρα). Τα οξυγονούχα καύσιμα, το εθυλοτερτ-βουτυλαιθέρ και το MTBE, εμφάνιζαν επίσης υψηλές συγκεντρώσεις σε σχέση με ένα όριο ανίχνευσης οσμής (Schriks et al., 2010).

4.3. Τύχη των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα

Οι αναδυόμενοι ρύποι που εμφανίζονται στην επιφάνεια του εδάφους θα μεταναστεύσουν κατά βάση μέσω της ζώνης εδάφους, στην ακόρεστη και στην κορεσμένη ζώνη. Οι βασικότερες διεργασίες από τις οποίες ελέγχονται οι αναδυόμενοι ρύποι κατά την μετανάστευσή τους στα υπόγεια ύδατα είναι η προσρόφηση κυρίως σε ορυκτά αργίλου και σε οργανική ύλη, η μικροβιακή αποικοδόμηση ή μετασχηματισμοί και η ανταλλαγή ιόντων στο έδαφος και στον υδροφόρο (Lapworth et al., 2012a).

Στις καρστικές ζώνες, εντοπίζονται ταχείες υπόγειες οδοί αλλά και καταστάσεις που δεν ευνοούν τη φυσική εξασθένιση, όπως το διαπερατό λεπτό υδροφορικό κάλυμμα ή οι διαρροές σηπτικών δεξαμενών και τα δικτυωτά δίκτυα αποχέτευσης. Όλα τα παραπάνω αποτελούν βασικούς μηχανισμούς που οι σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις των αναδυόμενων ρύπων είναι ικανοί να μεταφερθούν ταχύτερα. Αυτό είναι σίγουρα σοβαρή απειλή για την τύχη των ρύπων στα υπόγεια ύδατα (Stuart and Lapworth, 2014).

Ορισμένα συστήματα ανταλλαγής επιφανειακών-υπογείων υδάτων και διαχειριζόμενης τεχνητής αναπλήρωσης έχουν χαρακτηριστεί ως σημαντικές οδοί ρύπανσης των υπογείων υδάτων από αναδυόμενους ρύπους, με αποτέλεσμα να ευθύνονται για προϊόντα μετασχηματισμού (Stuart and Lapworth, 2014).

Τέλος, ανώτατο ρόλο για τον προσδιορισμό της παρουσίας, της τύχης και την εμμονής των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα έχουν ο χρόνος παραμονής των υπογείων υδάτων, οι συνθήκες οξεοδοαναγωγής και η ολική φόρτιση (Lapworth et al., 2012a).

Συνεπώς, η τύχη των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα, αδιαμφισβήτητα επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες, όπως:

- Υδραυλικά συστήματα, διαδρομές ροής (by-pass μηχανισμών ροής, το βάθος του υδροφόρου, το πάχος και η φύση του επιφανειακού καλύμματος)
- Φυσικοχημικές ιδιότητες των υποεπιφανειακών μέσων (επιφάνεια και φορτίο και περιεκτικότητα σε οργανική ύλη)
- Μικροβιολογικές διαδικασίες (δυναμική του πληθυσμού και οι παράγοντες που περιορίζουν τη βιολογική ανάπτυξη)
- Οξειδοαναγωγή και οι άλλοι υδατικοί χημικοί παράγοντες (pH, ιοντική ισχύς)
- Εγγενείς μοριακές ιδιότητες των ενώσεων (Kow, Dow)
- Δυνατότητα μεταφοράς με κολλοειδή μέσα στην υπόγεια επιφάνεια

(Lapworth et al., 2012a).

4.3.1 Διαδικασίες μετασχηματισμού των αναδυόμενων ρύπων

Οι κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στους υδροφορείς και στις πηγές και επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των ρύπων είναι: η αραίωση, η προσρόφηση και η υποβάθμιση (Jurado et al., 2012). Πολλές ουσίες που είναι διαλυμένες στα υπόγεια ύδατα υπόκεινται σε διάφορες διαδικασίες διαμέσου των οποίων είναι δυνατόν να υποστούν απομάκρυνση από τα ύδατα. Μερικές από αυτές τις διαδικασίες είναι οι εξής:

- Απορρόφηση από τις επιφάνειες των κόκκων του πορώδους υλικού του υδροφορέα ή από οργανικό άνθρακα που βρίσκεται εντός του υδροφορέα
- Χημική κατακράτηση
- Βιοαποικοδόμηση
- Χημικές αντιδράσεις οξείδωσης
- Αποσύνθεση ραδιενεργών συνθετικών (Γ. Καρατζάς, 2005).

Στην περίπτωση της απορρόφησης, πολλές διαλυμένες ουσίες μετακινούνται πολύ πιο αργά διαμέσου του υδροφορέα συγκριτικά με τα υπόγεια ύδατα που τις μεταφέρει. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται διαφορετικά και επιβράδυνση.

Στις περιπτώσεις της βιοαποικοδόμησης, της ραδιενεργού εξασθένησης και της κατάθισης από τη μία πλευρά θα ελαττωθεί η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας μέσα στην ζώνη ρύπανσης αλλά από την άλλη δεν είναι απαραίτητο να παρατηρηθεί και επιβράδυνση στην ταχύτητα μετακίνησης του ρύπου (Γ. Καρατζάς, 2005).

Η προσρόφηση είναι η διαδικασία σύμφωνα με την οποία μια διαλυμένη ουσία προσκολλάται πάνω σε μια στερεή επιφάνεια. Με την διαδικασία της προσρόφησης είναι πιθανό να επηρεαστεί η τύχη των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια υδάτινα οικοσυστήματα μέσω της επιρροής που μπορούν να προκαλέσουν στην κίνηση και τη βιοδιαθεσιμότητά τους. Οι ουσίες που έχουν ισχυρή προσρόφηση και είναι χημικές έχει αποδειχθεί ότι είναι σχετικά λιγότερο κινητικές σε εδαφικές περιοχές και το δυναμικό έκπλυσής τους είναι περιορισμένο. Απεναντίας, οι χημικές ουσίες με χαμηλότερη προσρόφηση είναι πιθανότερο να έχουν κατακόρυφη κίνηση και να διαπεράσουν τα υπόγεια ύδατα (Jurado et al., 2012).

Όσον αφορά τους αναδυόμενους ρύπους που δεν υποβάλλονται καθόλου ή υποβάλλονται σε ελάχιστη προσρόφηση στα εδάφη, η μετανάστευσή τους προς τα υπόγεια ύδατα καθορίζεται πλέον από τις γεωλογικές ρυθμίσεις, τις ιδιότητες του εδάφους αλλά και τις υδραυλικές συνθήκες των υδροφορέων (Jurado et al., 2012).

Γενικότερα, οι περιβαλλοντικές συνθήκες είναι πολύ πιθανό να επηρεάζουν την απορρόφηση των ρύπων στο υπόγειο περιβάλλον. Συγκεκριμένα, ύστερα από αποτελέσματα ερευνών διαπιστώθηκε ότι περιβάλλοντα με χαμηλές τιμές pH επηρεάζουν θετικά την απορρόφηση αναδυόμενων ρύπων. Η ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ των αρνητικά φορτισμένων ορυκτών και των ανιονικών ECs σε τιμές pH σχετικά υψηλές ενδέχεται να δημιουργήσει αρνητική επίδραση στη διαδικασία της προσρόφησης. Οι ιοντικές ενώσεις των PPCPs σύμφωνα με τα παραπάνω ενδεχομένως να επηρεάζονται (Sui et al., 2015).

Η βιοαποικοδόμηση είναι μια διαδικασία στην οποία λαμβάνουν χώρα βιοχημικές αντιδράσεις με την μεσολάβηση μικροοργανισμών. Κατά την διαδικασία της βιοαποικοδόμησης μια οργανική ουσία οξειδώνεται από κάποιο δέκτη ηλεκτρονίων, ο οποίος και ουσιαστικά μειώνεται (Γ. Καρατζάς, 2005).

Οι αερόβιες συνθήκες ευνοούν την αποικοδόμηση των ενώσεων πολύ περισσότερο από τις αναερόβιες. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στις διάφορες μικροβιακές δραστηριότητες αερόβιων και αναερόβιων μικροοργανισμών.

Οι μικροοργανισμοί, που βρίσκονται στα υπόγεια ύδατα, είναι λιγότεροι και ομοιογενείς συγκριτικά με αυτούς στις εδαφικές περιοχές. Επομένως, δεν είναι ευνοϊκές οι συνθήκες οξειδοαναγωγής. Πέρα από τις περιβαλλοντικές συνθήκες, σημαντικό ρόλο στην βιοαποικοδόμηση παίζουν και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων. Συνεπώς, η τύχη των αναδυσόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα μπορεί να είναι είτε ατελής υποβάθμιση είτε να μεταβολιστούν ή ακόμα να παραμείνουν αμετάβλητοι για μεγάλο χρονικό διάστημα (Sui et al., 2015).

4.3.2 Επιμονή των αναδυσόμενων ρύπων στο περιβάλλον των υπόγειων υδάτων

Η ιδιαιτερότητα και η διαφορετικότητα των υπογείων υδάτων από τα γλυκά νερά οφείλεται κυρίως στις περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως το pH, η θερμοκρασία, η πίεση, οι συνθήκες οξειδοαναγωγής και η έλλειψη φωτός που υπάρχει στα υπόγεια ύδατα. Ο έλεγχος της μικροβιακής ανάπτυξης των υπογείων υδάτων συχνά γίνεται από το οργανικό περιεχόμενο του υδροφόρου ορίζοντα, καθώς αυτά περιέχουν κατά μέσο όρο 1-2 mg/L οργανικού άνθρακα και σε ελάχιστες περιπτώσεις υπερβαίνουν τα 5 mg/L. Ο μικροβιολογικός πληθυσμός των υπογείων υδάτων είναι σαφώς πιο περιορισμένος συγκριτικά με τα επιφανειακά ύδατα. Έχει παρατηρηθεί ότι σε υπόγεια ύδατα με μεγάλο βάθος ή περιορισμένους υδροφόρους ορίζοντες υπάρχει οριακή εξάντληση του οξυγόνου, με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός μετώπου οξειδοαναγωγής ενώ στα υπόγεια ύδατα, όπου ο υδροφόρος ορίζοντας δεν είναι διαμορφωμένος, το οξυγόνο είναι κορεσμένο. Το φαινόμενο της ελάττωσης του οξυγόνου φέρει ως αποτέλεσμα την αφαίρεση των νιτρικών αλάτων και την κινητοποίηση του σιδήρου και του μαγγανίου. Σε ιδιαίτερες και σπάνιες περιπτώσεις μειώνεται η συγκέντρωση θειικών αλάτων αλλά και η παραγωγή μεθανίου. Υπόγεια ύδατα, που χαρακτηρίζονται από μικρή περιεκτικότητα σε άνθρακα και οξυγόνο, έχουν επιπτώσεις όσον αφορά την ταχύτητα, την πορεία υποβάθμισης των οργανικών αναδυσόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα και την χαμηλή προσρόφηση σε οργανική φάση (Stuart and Lapworth, 2014).

Σε μια έρευνα σχετική με τον χρόνο παραμονής των υπογείων υδάτων, χρησιμοποιήθηκαν οι εξής δείκτες: Kr, Cl ή C ή χλωροφθοράνθρακες (CFC) ή εξαφθοριούχο θείο (SF6). Τ' αποτελέσματα έδειξαν ότι μεγάλο χρόνο παραμονής, δηλαδή χρόνια έως δεκαετίες, έχουν τα υπόγεια ύδατα με ρηχή κυκλοφορία στους υδροφόρους ορίζοντες. Ενώ τον χαμηλότερο χρόνο παραμονής, που φτάνει μέχρι

λίγες μέρες, φαίνεται να έχουν τα υπόγεια ύδατα με αβαθείς υδροφόρους ορίζοντες (Stuart and Lapworth, 2014).

Η μακροχρόνια παραμονή των ρυπαντικών ουσιών στα υπόγεια ύδατα μπορεί να αποδείξει ότι δεν είναι βάσιμη η μελέτη της συμπεριφοράς αυτών των ουσιών μέσω στοιχείων και δεδομένων που προέρχονται είτε από επιφανειακά ύδατα είτε από εδάφη (Stuart and Lapworth, 2014).

Αξιοσημείωτη είναι η περίπτωση της ατραζίνης, η οποία, παρά την απαγόρευση της χρήσης της για γεωργικές χρήσεις και αργότερα την πλήρη απόσυρσή της από την αγορά, εξακολουθούσε ύστερα από δεκαετίες η εμφάνιση της στα υπόγεια ύδατα. (Stuart and Lapworth, 2014).

Τα υπόγεια ύδατα με σχετικά μικρούς χρόνους παραμονής και χαμηλή φυσική επαναφόρτιση απειλούνται σαφώς περισσότερο και αποτελούν ιδιαίτερη απειλή για τα παρακείμενα ύδατα και τους υδάτινους πόρους (Stuart and Lapworth, 2013).

5. Τρόποι μεταφοράς των αναδυόμενων ρύπων στα Υπόγεια Ύδατα

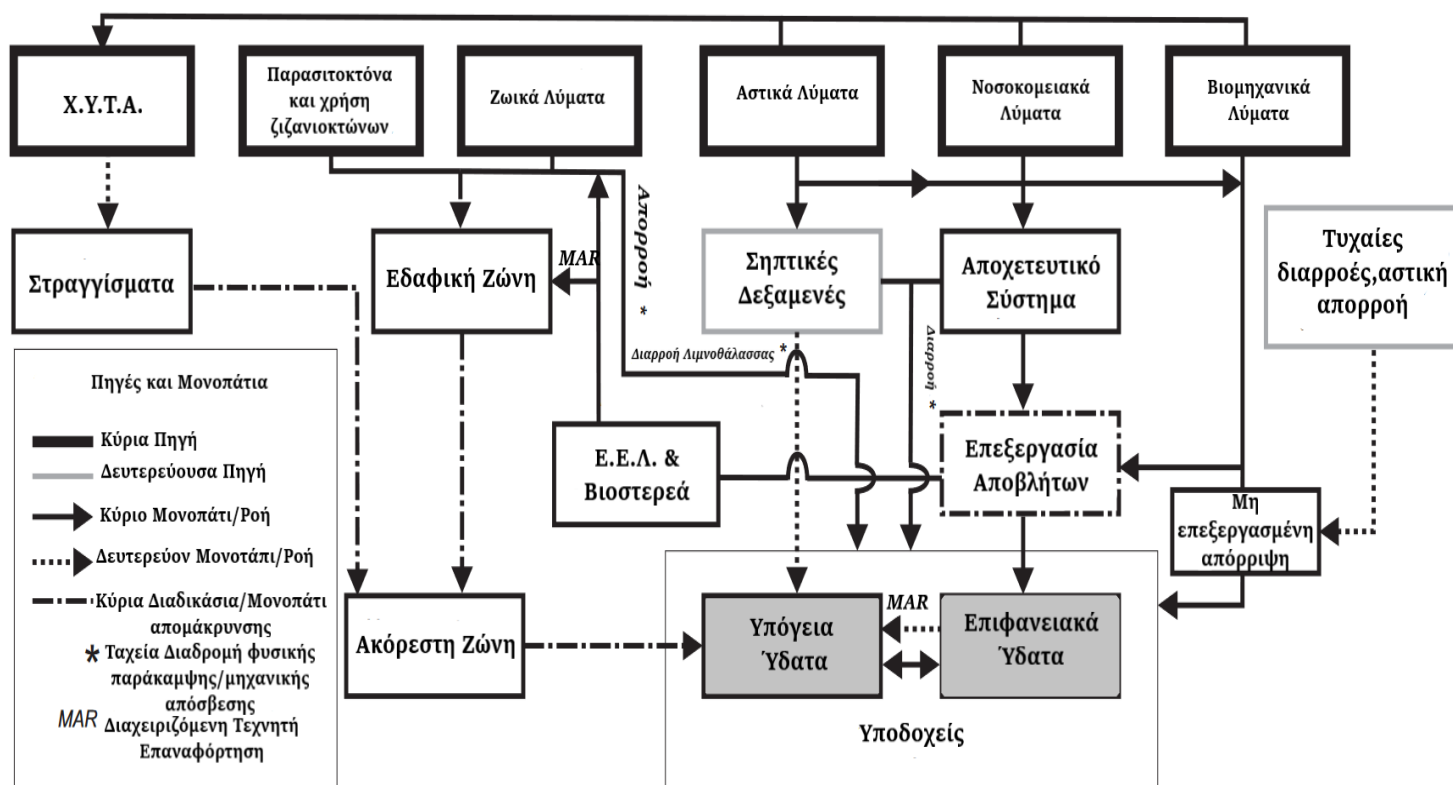
Για την ευκολότερη μελέτη της μεταφοράς ρύπων στα υπόγεια ύδατα χρησιμοποιούνται μοντέλα που περιγράφουν την διαδικασία από την πηγή ως τον δέκτη αναλυτικά. Γενικότερα, υπάρχουν οι εξής τύποι μοντέλων μεταφοράς ρύπων:

- Εμπειρικά Μοντέλα (Empirical Models), χαρακτηρίζονται από συμπερασματικές θεωρίες (data→ generalization).
- Καθορισμένα Μοντέλα (Deterministic Models), ακολουθούν μια επαγωγική μεθοδολογία βασισμένη σε γενικές αρχές π.χ. ισοζύγιο μάζας και εφαρμόζονται στο πεδίο.
- Στοχαστικά Μοντέλα (Stochastic Models), βασίζονται σε θεωρία πιθανοτήτων και τυχαίων μεταβλητών (Γ. Καρατζάς, 2005).

Οι πηγές των υπόγειων ρύπων είναι πολυάριθμες και ποικίλες. Μερικές βασικές πηγές ρύπανσης θεωρούνται οι ακόλουθες: ρύπανση μέσω χρήσης χημικών στην γεωργία, έκκριση λυμάτων από βιομηχανίες, ρύπανση μέσω βαρέων μετάλλων από εξορυκτικές εργασίες, οι υδροφορείς σε επαφή με μολυσμένα ρέματα, νοικοκυριά σε σχέση με την απόρριψη αστικών απορριμμάτων και εκροές εργαστηριακών λυμάτων (Pradhan et al., 2023a).

Η σπουδαιότητα των πηγών είναι αδιαμφισβήτητη για την μελέτη των αναδυόμενων ρύπων. Το επόμενο στάδιο της παρακολούθησης τους είναι οι οδοί που ακολουθούν, μέχρι να φτάσουν στα υπόγεια ύδατα. Οι βασικές διαδρομές από τις οποίες οι ρύποι εισέρχονται στα υπόγεια ύδατα είναι: μέσω διαρροής από ρηχό υπέδαφος ή επιφάνεια, απευθείας από τις γεωτρήσεις, διασταυρούμενη ρύπανση γεωτρήσεων, που ανοίγουν σε πολλούς υδροφόρους ορίζοντες, άντληση διαμεσολαβούμενης ροής από μολυσμένα ύδατα μέσα σε υδροφόρους ορίζοντες και αλληλεπίδραση με το αρσενικό και το ραδόνιο ως φυσικούς ρύπους στα γεωλογικά στρώματα και στα υπόγεια νερά (Pradhan et al., 2023a).

Για αναδυόμενους ρύπους, που ανήκουν στις ομάδες των αστικών και βιομηχανικών μολυσματικών ουσιών αλλά και των φαρμάκων, οι οδοί τους για την είσοδο τους στα υπόγεια ύδατα είναι σχεδόν άμεσοι. Αναλυτικότερα, περιλαμβάνουν κυρίως διαρροές υπονόμων, εκροή υγρών αποβλήτων με δύο περιπτώσεις (η μια είναι η εκροή απευθείας στο έδαφος και η άλλη αρχικά στα επιφανειακά ύδατα που ύστερα διεισδύουν στα υπόγεια), διήθηση απορριμμάτων, διαρροές δεξαμενών αποθήκευσης και απορρίψεις στο έδαφος αποκρούοντας τη ζώνη του εδάφους (π.χ. οι σηπτικές δεξαμενές). Ειδικότερα, τα μονοπάτια φαίνονται στο παρακάτω διάγραμμα (Stuart and Lapworth, 2013).



Διάγραμμα 2: Προσέγγιση ροής, μονοπατιών και πηγών των αναδυόμενων ρύπων ως προς τα υπόγεια και τα επιφανειακά ύδατα (Stuart and Lapworth, 2013).

Το ποσοστό μεταφοράς των ECs στο νερό, στα φυτά και στα ζώα εξαρτάται από την πολικότητα του ρύπου και τα χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος. Δηλαδή, όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε λιπίδια στα φυτά ή στα ζώα, τόσο υψηλότερα είναι τα ποσοστά απορρόφησης των μη πολικών ECs. Έτσι, η μεταφορά των ECs στα φυτά εξαρτάται από τον συντελεστή κατανομής λιπιδίων-νερού (Yang et al., 2016). Για παράδειγμα, τα αντιβιοτικά τύπου σουλφοναμίδης (π.χ. η σουλφαμεθοξαζόλη) βρίσκονται κυρίως στο νερό ενώ οι κινολόνες (π.χ. η σιπροφλοξασίνη) βρίσκονται κυρίως σε ιζήματα και σε υδρόβια φυτά. Ωστόσο, οι κινολόνες και μακρολίδες (π.χ. η αζιθρομυκίνη) βρίσκονται συχνά σε υδρόβια ζώα και πτηνά (Li, 2014).

Η Duttagupta *et al.*, 2020 αναφέρει ότι το βάθος των υπογείων υδάτων ενδεχομένως να θεωρείται σημαντικός παράγοντας στην διεύθυνση αυτών των ρύπων μέσω φυσικών διεργασιών, όπως είναι η ρόφηση, η διασπορά, η βιοαποδόμηση κτλ. Επίσης, δηλώνει ότι οι παράμετροι, όπως τα μέσα του υδροφόρου ορίζοντα και τα εδαφικά μέσα, μπορούν να επηρεάσουν την υδραυλική αγωγιμότητα της διευσδυτικής ουσίας στα υπόγεια νερά.

Στην έρευνα της Duttagupta *et al.*, 2020, η μορφολογία του εδάφους της περιοχής επισημαίνεται ως ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες, καθώς η κλίση του εδάφους μπορεί να μορφοποιήσει το ποσοστό διεύθυνσης. Αναλυτικότερα, η μεγαλύτερη κλίση οδηγεί σε υψηλότερες και γρηγορότερες απορροές και ταυτοχρόνως σε χαμηλότερα ποσοστά διεύθυνσης στα υπόγεια νερά. Ωστόσο, είναι εξίσου σπουδαίο να σημειωθεί ότι η ορυκτολογία και τα υδραυλικά χαρακτηριστικά του εδάφους επηρεάζουν την διαδικασία ισοτιμία.

5.1 Πηγές

Οι πρόσφατες και σχετικές έρευνες για την μελέτη των αναδυόμενων ρύπων αναφέρουν ότι οι ποσότητες των ECs στα υπόγεια ύδατα είναι αρκετά χαμηλές, ώστε η παρουσία τους να μην προκαλέσει καμία τοξικότητα ή επικίνδυνες συνέπειες στο περιβάλλον εξαιτίας των διαδικασιών εξασθένησης και των μηχανισμών διάλυσης. Αυτό όμως δεν σημαίνει ότι δεν υπάρχουν υπόγεια ύδατα, όπου οι συγκεντρώσεις ECs είναι σημαντικά αυξημένες και απαιτούν παραπάνω απασχόληση και μελέτη. Σ' αυτές τις περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ότι ο υδροφορέας αυτών των υπογείων υδάτων βρίσκεται σε κοντινή απόσταση από μολυσματική πηγή (Lapworth et al., 2012a).

Μέχρι στιγμής έχει αποδειχθεί ότι οι ECs επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες για επιβίωση, ανάπτυξη και παραμονή στα υπόγεια ύδατα. Από τον τύπο της πηγής των αναδυόμενων ρύπων ελέγχονται σ' έναν σημαντικό βαθμό, τα επίπεδα και οι ιδιότητες των ECs (Stefanakis and Becker, 2020).

Οι πηγές των ECs (επιμόλυνσης στα υδατικά συστήματα) διαφέρουν σε αριθμό και φύση (Lapworth, et al., 2012). Η ρύπανση των υπογείων υδάτων διαχωρίζεται σε δύο μεγάλες κατηγορίες με βάση τις πηγές ρύπανσης. Αυτές είναι η σημειακή ρύπανση και η μη σημειακή ή αλλιώς διάχυτη ρύπανση από σημειακές και διάχυτες πηγές αντίστοιχα. Η βασικότερη διαφορά στις δύο αυτές κατηγορίες οφείλεται στην ικανότητα εντοπισμού της πηγής. Πιο συγκεκριμένα, η σημειακή ρύπανση πραγματοποιείται από πηγές που είναι διακριτές και η ικανότητα εντοπισμού της είναι εύκολη.

Απεναντίας, η ρύπανση από διάχυτη πηγή συχνά προκαλείται από ευρύτερες περιοχές και η αναγνώριση της πηγής που προέρχεται είναι δύσκολη (Jurado et al., 2012; Lapworth et al., 2012; Stuart et al., 2012). Οι απορρίψεις των δημοτικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, οι βιομηχανικές απορρίψεις, οι τυχαίες διαρροές από χώρους υγειονομικής ταφής είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά παραδείγματα των σημειακών πηγών (Jurado et al., 2012).

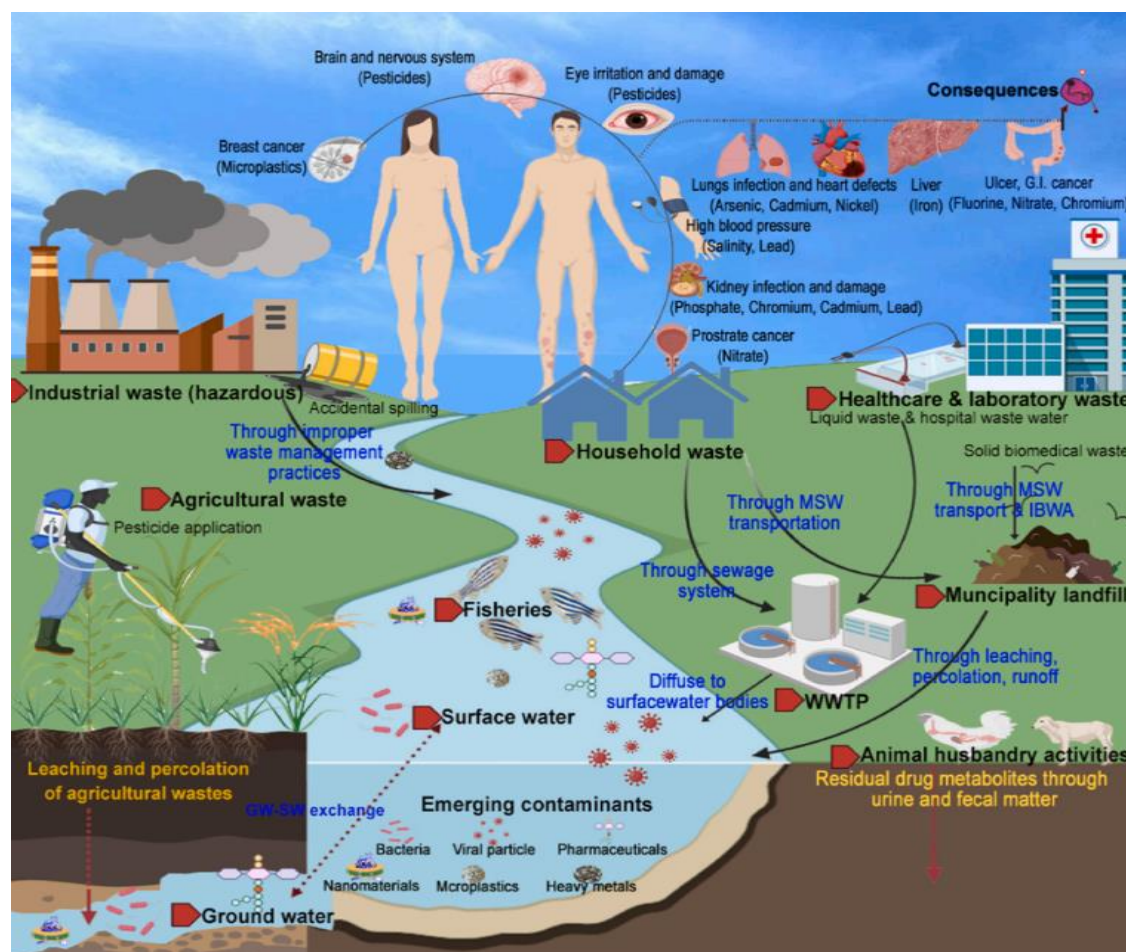
Για τις μη σημειακές πηγές, βασικό παράδειγμα αποτελεί η γεωργία σε αρδευόμενες περιοχές μέσω της εφαρμογής λιπασμάτων αλλά και λοιπών αγροχημικών προϊόντων κυρίως των τελευταίων δεκαετιών. Πέρα από τη γεωργία, η απορροή από αστικές και γεωργικές περιοχές και η διαρροή αστικών λυμάτων αποτελούν βασικές μη σημειακές πηγές ρύπανσης (Jurado et al., 2012).

Η ρύπανση που προέρχεται από μη σημειακές πηγές έχει παρατηρηθεί ότι έχει μεγαλύτερο αντίκτυπο στην ποιότητα των υπογείων υδάτινων οικοσυστημάτων συγκριτικά με τις ενώσεις που προέρχονται από σημειακές πηγές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ενώσεις των μη σημειακών πηγών εφαρμόζονται συχνά σε μεγαλύτερες περιοχές. Για την καλύτερη κατανόηση των σημειακών και διάχυτων πηγών στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται μερικά παραδείγματα για κάθε κατηγορία αναδυόμενων ρύπων, τις πηγές τους αλλά και τις οδούς τους στα υπόγεια ύδατα.

Πηγές ρύπανσης	Είδος πηγής	Ομάδα EOCs	Οδοί στα υπόγεια ύδατα
Αστικές περιοχές	Μη σημειακή/διάχυτη	<ul style="list-style-type: none"> • Φυτοφάρμακα • Φαρμακευτικές ενεργές ενώσεις • Βιομηχανικές ενώσεις • Φάρμακα κατάχρησης 	<ul style="list-style-type: none"> • Διαρροές από το σύστημα αποχέτευσης • Διαρροές από το σύστημα παροχής νερού • Αστική απορροή
Αγροτικές περιοχές	Μη σημειακή/διάχυτη	<ul style="list-style-type: none"> • Φυτοφάρμακα • Φαρμακευτικές ενεργές ενώσεις • Βιομηχανικές ενώσεις 	<ul style="list-style-type: none"> • Απώριψη λυμάτων • Επιφανειακή απορροή • Επαναφόρτιση σε μη αστικοποιημένες περιοχές
Βιομηχανικές περιοχές	Σημειακή	<ul style="list-style-type: none"> • Βιομηχανικές ενώσεις • Φαρμακευτικές ενεργές ενώσεις 	<ul style="list-style-type: none"> • Βιομηχανικά απόβλητα • Διαδικασίες έκπλυσης
Ποτάμια	Μη σημειακή/διάχυτη	<ul style="list-style-type: none"> • Φυτοφάρμακα • Φαρμακευτικές ενεργές ενώσεις • Φάρμακα κατάχρησης • Οιστρογόνα • Ενώσεις τρόπου ζωής 	<ul style="list-style-type: none"> • Διείσδυση του νερού του ποταμού στον υδροφόρο ορίζοντα

Πίνακας 7: Πηγές, είδος πηγών και πιθανοί οδοί των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα της Ισπανίας (Jurado et al., 2012).

Εικόνα 2: Σχηματικό διάγραμμα που επεξηγεί τις πηγές, τις πιθανές διαδρομές, τη μοίρα και τις συνέπειες στην υγεία των νεοεμφανιζόμενων ρύπων (ECs) (το βέλος αντιπροσωπεύει διαφορετικές διαδρομές και το κόκκινο πεντάγωνο αντιπροσωπεύει διαφορετικές πηγές ρυπογόνων ουσιών) (Pradhan et al., 2023a).



Σχετικά δεδομένα, όπως η ισορροπία της μάζας, οι ροές και η μοίρα στο περιβάλλον για τα περισσότερα των ECs, είναι ακόμα περιορισμένα. Γενικά, όμως όσον αφορά τις πηγές τους με τα δεδομένα που υπάρχουν μέχρι στιγμής μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- ❖ Εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων και λυμάτων. Στην εν λόγω αυτή πηγή υπάρχει περιεκτικότητα σε ρύπους όπως ορμόνες και φάρμακα στα απομεινάρια.
- ❖ Βιομηχανίες κατασκευής φαρμάκων βιομηχανικά απόβλητα που περιέχουν υπολείμματα φαρμάκων και η εκροή των νερών της βροχής που μεταφέρουν σκόνης φαρμάκων Νοσοκομεία: εκροές αποβλήτων και λήξης φαρμάκων.
- ❖ Φάρμες ζώων όπου έχουν εντοπιστεί ενέσεις φαρμάκων και ορμονών στα κοτόπουλα και τον βοειοκτηνοτροφικό τομέα.
- ❖ Υδρόβια καλλιέργεια: Εδώ βρίσκονται ορμόνες που χρησιμοποιούνται για τη διατροφή των ψαριών και αντιβιοτικά που προστίθενται στο τροφοποιητικό διάλυμα και το νερό.
- ❖ Οικιακά απόβλητα από τα οποία οι εκροές τους περιέχουν χρησιμοποιημένα και ληγμένα φάρμακα (Kümmerer, 2009a; Pal et al., 2010).

5.2 Σημειακές Πηγές

Η ρύπανση από σημειακές πηγές προέρχεται από διακριτές και ξεκάθαρες πηγές, οι οποίες εκπέμπουν τα απόβλητά τους στα υδατικά συστήματα με σαφή χωρικό τρόπο. Επομένως, η χωρική έκταση ή η παρουσία της ρύπανσης είναι γενικά περιορισμένη. Μερικά παραδείγματα ρύπανσης από σημειακές πηγές είναι τα βιομηχανικά απόβλητα (εργοστάσια χαρτοποιίας, χάλυβα, επεξεργασία τροφίμων), οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών λυμάτων και οι συνδυασμένες εκρήξεις αστικών λυμάτων και βροχής, η εξόρυξη πόρων (μεταλλευτικές δραστηριότητες), οι χωματερές και τα βιομηχανικά αποθέματα ως θέσεις διάθεσης των αποβλήτων στη γη (Stuart et al., 2012a).

Οι σημειακές πηγές περιλαμβάνουν επίσης την εκροή ανθρώπινων και ζωικών ούρων και κοπράνων. Η κύρια πηγή ρύπανσης είναι τα επεξεργασμένα απόβλητα αστικών και βιομηχανικών υδάτων στα σημεία εκροής στις αστικές, βιομηχανικές και γεωργικές περιοχές (Glassmeyer et al., 2005; Lapworth et al., 2012a; Pal et al., 2010).

Η σπουδαιότερη σημειακή πηγή για την ρύπανση των υπογείων υδάτων είναι οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων (WWTP) που επεξεργάζονται κυρίως οικιακά λύματα, νοσοκομειακά απόβλητα ή/και από εγκαταστάσεις χημικής παρασκευής αλλά και λύματα που προέρχονται από την κτηνοτροφία και τη γεωργία (Pal et al., 2010). Τις τελευταίες δεκαετίες έχουν παρατηρηθεί αναδυόμενοι ρύποι στα προαναφερόμενα λύματα που φαίνεται να απειλούν την ισορροπία των υδατινών οικοσυστημάτων. Αυτοί είναι: οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια, οι αλκυλοφαινόλες, οι διοξίνες και τα φουράνια, οι χλωριωμένοι διαλύτες και τα παράγωγα βενζολίου (Stuart et al., 2012a). Αυτοί οι ρύποι περιέρχονται κυρίως στα επίμονα φαρμακευτικά προϊόντα και στα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, τεχνητά γλυκαντικά και μερικά παρασιτοκτόνα. Οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων αποτελούν σαφώς μια από τις πιο δυνητικές πηγές για την ρύπανση των υπογείων υδάτων από αναδυόμενους ρύπους σε παγκόσμια κλίμακα, ιδίως όταν η μονάδα είναι ανεπαρκώς ρυθμισμένη (Stuart and Lapworth, 2013).

Επίσης, οι διεργασίες που εφαρμόζονται στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (π.χ. η καθίζηση, η κροκίδωση και η ενεργητική επεξεργασία ιλύος) δεν αφαιρούν πλήρως τους αναδυόμενους ρύπους. Με αυτόν τον τρόπο αυτόματες πηγές ρύπανσης των υπογείων υδάτων γίνονται οι εκροές των μονάδων επεξεργασίας μέσω διήθησης και η διάθεση ή/και επαναχρησιμοποίηση της επεξεργασμένης ιλύος. Οι ομάδες αναδυόμενων ρύπων, που εμφανίζονται με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα λύματα, έχουν παρατηρηθεί να είναι κυρίως τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs) και τα φαρμακευτικά προϊόντα. Πιο αναλυτικά, οι μολυσματικές ουσίες που έχουν παρατηρηθεί είναι από αντιμικροβιακά (π.χ. το triclasan), αρώματα (π.χ. μύκητες ξυλολίου), φίλτρα υπεριώδους ακτινοβολίας (π.χ. το οκτοκρυλένιο), επιφανειοδραστικά και τα κύρια συστατικά σε προϊόντα καθαρισμού και οικιακής χρήσης (π.χ. σαμπουάν, λοσιόν κτλ.) (Corada-Fernández et al., 2017).

Τα νοικοκυριά αποτελούν σημαντικές σημειακές πηγές πολλών οικοτοξικών ουσιών, κυρίως φαρμακευτικών και προσωπικών προϊόντων, όπως φυσικές ορμόνες και συνθετικά στεροειδή. Στην Ευρώπη, τα φάρμακα που έχουν λήξει ή δεν χρησιμοποιούνται απορρίπτονται συνήθως μέσα από τα στερεά απορρίμματα των

νοικοκυριών ή πλένονται στα αποχωρητήρια (W.C.) (Khan, 2012; Vollmer, 2010). Παραδείγματος χάριν, περίπου το 30% των φαρμακευτικών προϊόντων που πωλούνται στη Γερμανία και το 25% στην Αυστρία διατίθενται με αυτόν τον τρόπο (Kümmerer, 2008, 2009a).

Παρόμοια αποτελέσματα έχουν προκύψει και στο Ηνωμένο Βασίλειο και στις ΗΠΑ (Bound and Voulvoulis, 2005; Glassmeyer et al., 2009). Στο Ηνωμένο Βασίλειο, η περισσότερο κυρίαρχη μέθοδος διάθεσης των αχρησιμοποίητων και ληγμένων φαρμάκων είναι μέσω των σπιτικών απορριμμάτων ή του νερού της τουαλέτας ενώ στις ΗΠΑ περισσότερο από το μισό των ασθενών που συμμετείχαν σε μια μελέτη τα απορρίπτουν μέσω των αποχωρητηρίων. Η απόρριψη φαρμάκων με τα οικιακά απορρίμματα συνήθως οδηγεί στην παρουσία αυτών των ενώσεων στα υγρά, που σχηματίζονται στους χώρους υδροποίησης των χωματερών. Συνεπώς, μπορεί να προκαλέσει ρύπανση του υπόγειου νερού, εάν δεν γίνεται κάποια μορφή επεξεργασίας (Stefanakis and Becker, 2020).

Μια από τις δημοφιλέστερες πρακτικές σε παγκόσμια κλίμακα όσον αφορά την απόρριψη αστικών στερεών αποβλήτων είναι οι χώροι υγειονομικής ταφής. Πλεονεκτούν στην απλότητα της λειτουργίας τους και στον οικονομικό τομέα. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί τις τελευταίες δεκαετίες η συμβολή τους στην ρύπανση των υπογείων υδάτων και χαρακτηρίζονται πλέον σημαντική σημειακή πηγή ρύπανσης από οργανικές ενώσεις (π.χ. πολυχλωριωμένων ενώσεων) (Lapworth et al., 2012a; Sui et al., 2015).

Παγκοσμίως η διαχείριση προστασίας των υπογείων υδάτων από τους χώρους υγειονομικής ταφής είναι περιορισμένη και μη επαρκής. Το γεγονός αυτό στην εποχή μας έρχεται να συνδεθεί με την ταχεία ανάπτυξη της χρήσης των φαρμακευτικών προϊόντων, προϊόντων οικιακής χρήσης, προϊόντων προσωπικής φροντίδας και να αποτελέσει εξαιρετικά σημαντικό κίνδυνο ως πηγή ρύπανσης των υπογείων υδάτων (Lapworth et al., 2012a). Σε υπόγεια ύδατα, που βρίσκονται σε περιοχές κοντά ή κάτω από χώρους υγειονομικής ταφής, οι εντοπισμένοι αναδυόμενοι ρύποι περιλαμβάνουν κυρίως οικιακά και βιομηχανικά λύματα. Οι πιο επίμονοι ρύποι, σύμφωνα με μελέτες, φάνηκαν να είναι οι βιομηχανικές ενώσεις (π.χ. απορρυπαντικά, αντιοξειδωτικά, επιβραδυντικά πυρκαγιάς και πλαστικοποιητές, τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, τα αντιβιοτικά, τα αντιφλεγμονώδη). (Lapworth et al., 2012a).

Η ρύπανση ρύπανση των τοπικών υδροφόρων στρωμάτων στις χωματερές είναι γνωστή για πολλά χρόνια λόγω παραμέτρων, όπως η λανθασμένη επιλογή της τοποθεσίας ή η κακή σχεδίαση, αν και σήμερα η συντριπτική πλειοψηφία των χωματερών στις δυτικές χώρες είναι σε καλή κατάσταση. Ωστόσο, τέτοια προβλήματα εξακολουθούν να συμβαίνουν σε πολλές χώρες σε όλη την γη.

Για παράδειγμα, έχει ανιχνευθεί ρύπανση των υπογείων υδάτων με φαρμακευτικές ουσίες σε περιοχές χωματερών στην Κροατία, την Δανία και στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής (Buszka et al., 2009).

Βασικό χαρακτηριστικό των χώρων υγειονομικής ταφής είναι οι αναερόβιες συνθήκες. Όταν υπάρχουν αναερόβιες συνθήκες στους χώρους υγειονομικής ταφής αλλά και στα υπόγεια ύδατα που πλησιάζουν στο έδαφος, πιθανώς η βιοαποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων να επιβραδυνθεί. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στην αύξηση των

PPCPs ποσοτικά και στην επιμονή τους στα υπόγεια ύδατα. Για παράδειγμα, σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε για την περαιτέρω ανάλυση των PPCPs στα υπόγεια ύδατα στην Κίνα βρέθηκε το εξής. Στα υπόγεια ύδατα που βρίσκονταν κάτω από χώρους υγιεινομικής ταφής η ναπροξένη και η σουλφαμεθοξαζόλη κυμαινόταν σε συγκεντρώσεις 67 – 87 ng/ L και 29 – 125 ng/ L αντίστοιχα ενώ εξαιρετικά μεγάλη ήταν και η συγκέντρωση σαλικυλικού οξέος που άγγιζε την τιμή των 2000ng/L (McCance et al., 2018).

Οι εκροές λυμάτων από νοσοκομεία αποτελούν μια πηγή ουσιών που έχουν αρνητική επίδραση στο περιβάλλον. Αυτές οι ουσίες περιλαμβάνουν υπολείμματα κανονικών συνταγογραφούμενων φαρμάκων και φαρμακευτικών ουσιών. Ορισμένες ουσίες που βρίσκονται στα λύματα των νοσοκομείων (π.χ. ιοπρωμίδιο, ιοπαμιδόλη, διατριζοάτη) είναι πολύ ανθεκτικές στο υδάτινο περιβάλλον και έχουν ανιχνευθεί επίσης στο υπόγειο νερό (Sacher et al., 2001; Schulz et al., 2008a; Ternes and Hirsch, 2000).

Άλλες σημαντικές μορφές σημειακών πηγών είναι τα σηπτικά συστήματα ή αλλιώς τα επιτόπου συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. (Ebele et al., 2017; Phillips et al., 2015; Sui et al., 2015). Ένα σηπτικό σύστημα είναι ένα σύστημα επεξεργασίας λυμάτων που εφαρμόζεται γενικά σε σηπτικές δεξαμενές και χρησιμοποιείται κυρίως σε αγροτικές περιοχές που δεν είναι δυνατή η σύνδεση με τους κύριους αγωγούς του αποχετευτικού συστήματος (Sui et al., 2015).

Οι σηπτικές δεξαμενές θεωρούνται μια από τις πιο αποτελεσματικές λύσεις διαχείρισης οικιακών και αγροτικών λυμάτων. Επιπλέον, η ιλύς και τα λύματα που εκρέουν από τις σηπτικές δεξαμενές μπορούν να χρησιμοποιηθούν πλέον ως λίπασμα (Tan et al., 2021). Ο στόχος των δεξαμενών αυτών είναι η απομάκρυνση οργανικής ύλης από λύματα κοπράνων μέσω την διεργασίας της καθίζησης και της αναερόβιας ζύμωσης. (Lemos Chernicharo, 2007) Ήδη στις Η.Π.Α. περισσότερο από το 85% της διάθεσης των λυμάτων πραγματοποιείται από τα σηπτικά συστήματα. (Sui et al., 2015) Αναδυόμενοι ρύποι (π.χ. E2, οιστρονή διασφαινόλη A και NP) εντοπίστηκαν σε σχετικές μελέτες στις Η.Π.Α. σε συγκεντρώσεις 10-10³ ng/L. Επίσης, βρέθηκαν ενώσεις PPCPs (π.χ. ιβουπροφαίνη, παρακεταμόλη, σαλικυλικό οξύ και τρικλοζάνη). Επιπλέον, βρέθηκαν σε σημαντικές συγκεντρώσεις ακόμη και οι ενώσεις τρόπου ζωής, νικοτίνη και κοτινίνη. Η επιμονή των ρύπων που εισέρχονται στα υπόγεια ύδατα από την σημειακή αυτή πηγή δεν φαίνεται να είναι ιδιαίτερα ανησυχητική, τουλάχιστον σε σύγκριση με άλλες πηγές, διότι από αυτές τις πηγές εξέρχονται γενικά χαμηλοί όγκοι στραγγισμάτων, ώστε αυτό να συμβάλει στην χαμηλή φόρτιση σε περιφερειακή κλίμακα των ρύπων στα υπόγεια ύδατα με αποτέλεσμα την αύξηση των πιθανοτήτων αραίωσης και εξασθένησης αυτών (Lapworth et al., 2012).

Τα συστήματα καθαρισμού με αντιστροφή βαρύτητας χρησιμοποιούνται ευρέως, κάτι που δυσχεραίνει τον έλεγχο και την εκτίμηση του πραγματικού κινδύνου ρύπανσης που προκύπτει από αυτές τις πηγές. Μια καναδική μελέτη ανέφερε ότι φαρμακευτικές ουσίες (δηλαδή gemfibrozil, ιβουπροφαίνη και ναπροξένη) εντοπίστηκαν σε δείγματα που προήλθαν από συστήματα καθαρισμού με αντιστροφή βαρύτητας σε αυξημένες συγκεντρώσεις. Αυτό σημαίνει ότι η διαρροή από συστήματα απόκτησης υγρών αποβλήτων στον τόπο χρήσης (όπως συστήματα καθαρισμού με αντιστροφή βαρύτητας) μπορεί να οδηγήσει σε ρύπανση του υπόγειου νερού με ECs. Οι συγκεντρώσεις των PCPs έχουν συνδεθεί επίσης με διαρροή από συστήματα

καθαρισμού με αντιστροφή βαρύτητας. Ωστόσο, η λήψη δειγμάτων κοντά στις πηγές (δηλαδή, στα νοικοκυριά) μπορεί να εξηγήσει εν μέρει τις σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ενώ οι γενικά χαμηλοί όγκοι διαρροής από τα συστήματα καθαρισμού με αντιστροφή βαρύτητας πιθανότατα δεν παράγουν υψηλά φορτία ECs (Carrara et al., 2008; Pal et al., 2010; Swartz et al., 2006).

Σημαντικό παγκόσμιο φαινόμενο αποτελεί πλέον η ανάπτυξη της εκτροφής ζώων. Έτσι, με την αυτόματη αύξηση των κτηνιατρικών αντιβιοτικών σε συγκεντρωμένες μονάδες ζωοπαγωγής (CAFOs) επηρεάζονται τα υπόγεια ύδατα ως προς τον κίνδυνο που φέρει η συγκέντρωση αντιβιοτικών σε αυτά. Επομένως, οι CAFOs, χαρακτηρίζονται πλέον ως σημαντικές πηγές ρύπων στα υπόγεια ύδατα. Οι χοιροτροφικές και κτηνοτροφικές μονάδες αντιπροσωπεύουν πηγές οιστρογόνων ενώσεων στο περιβάλλον. Αναφέρεται ότι η εκροή ενός εργοστασίου επεξεργασίας αποβλήτων από χοίρους και γαλακτοκομικά απόβλητα περιέχει οιστρογόνα (π.χ. E1, E2, oestrone, testosterone, androstenedione) σε επίπεδα υψηλότερα από τα αντίστοιχα σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών αποβλήτων. (Furuichi et al., 2006; Kolodziej et al., 2004) (Lapworth et al., 2012).

Η διαδικασία που πραγματοποιείται για αυτό το αποτέλεσμα είναι αρχικά μέσα από το ζωικό κεφάλαιο. Έστερα, εκκρίνεται και αποθηκεύεται στις σηπτικές δεξαμενές και τέλος μέσω διαρροών ή διασκορπισμού αποβλήτων οδηγούνται στα υπόγεια ύδατα (Lapworth et al., 2012).

5.3 Μη Σημειακές/ Διάχυτες Πηγές

Η ρύπανση από μη-σημειακές πηγές, αντίθετα, προέρχεται από κακώς καθορισμένες, διασπορικές πηγές που συνήθως συμβαίνουν σε ευρεία γεωγραφική κλίμακα. Παραδείγματα μη-σημειακής ρύπανσης περιλαμβάνουν τη γεωργική ρύπανση (φυτοφάρμακα, παθογόνους οργανισμούς και λιπάσματα), τη ροή των βροχών και των αστικών υδάτων, τα επιφανειακά ύδατα και την ατμοσφαιρική εναπόθεση (υγρή και ξηρή εναπόθεση των επίμονων οργανικών ρύπων, όπως τα πολυχλωριωμένα βιφαίνυλια "PCBs" και τον υδράργυρο) (Stuart et al., 2012a)

Οι μη σημειακές πηγές των ECs είναι δύσκολο να ανιχνευθούν, αφού μπορεί να εξαπλωθούν σε μεγάλες γεωγραφικές περιοχές, καθιστώντας δύσκολη την ακριβή καθοριστική οριοθέτηση των πηγών. Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει πηγές, όπως τα επιφανειακά ύδατα, την επαναφόρτιση υδροφορέων και τις γεωργικές εκτάσεις. Σε σχέση με τις σημειακές πηγές οι διάχυτες πηγές εκπέμπουν συνήθως στο περιβάλλον λιγότερο βαριά φορτία ρύπων (Lapworth et al., 2012a).

Αυτές οι πηγές ρύπανσης μπορούν να χαρακτηριστούν επικίνδυνες επειδή:

i) καλύπτουν μεγαλύτερες γεωγραφικές κλίμακες, ii) έχουν γενικά χαμηλότερο φορτίο ρύπανσης σε σύγκριση με τις πηγές στα σημεία, iii) έχουν υψηλότερη δυνατότητα φυσικής απομάκρυνσης στο έδαφος και τον υπόγειο χώρο, iv) και είναι κακώς καθορισμένες με λιγότερους άμεσους/προφανείς συνδέσμους με τον "ρυπαίνοντα". Για αυτό συνεχίζουν να αποτελούν μια πραγματική πρόκληση για την παρακολούθηση, ρύθμιση και αξιολόγηση της επίδρασής τους στους υδάτινους πόρους (Stuart and Lapworth, 2013).

Από τις πιο γνωστές και σημαντικές μη σημειακές πηγές των υπογείων υδάτων αποτελούν τα επιφανειακά ύδατα. Συνήθως, στα επιφανειακά ύδατα οι συγκεντρώσεις των αναδυσόμενων ρύπων είναι μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις στα υπόγεια ύδατα.

Η συσχέτιση γίνεται ως αποτέλεσμα των φυσικών αλλά και των επεξεργασμένων διαδικασιών ανταλλαγής υπογείων υδάτων με τα επιφανειακά ύδατα (GW-SW) (Lapworth *et al.*, 2012). Επιπλέον, έχει πραγματοποιηθεί με θετικά αποτελέσματα η αξιοποίηση των αναδυσόμενων ρύπων ως δείκτης πηγών λυμάτων και για την εύρεση διαδικασιών ανταλλαγής SW-GW. (Lapworth *et al.*, 2012).

Η επαναφόρτιση του υδροφόρου ορίζοντα είναι μια ιδιαίτερα σημαντική διαδικασία για την ανασύσταση των υδροφορέων, την αξιοποίηση τους ως ένα σημαντικό φυσικό σύστημα προσωρινής αποθήκευσης αλλά και για την διαχείριση της ροής των ποταμών, εάν είναι εφικτό. Ωστόσο, η διαχείριση του υδροφόρου ορίζοντα (MAR) για την επαναφόρτιση του υδροφορέα, όταν εφαρμόζεται με την χρήση επιφανειακών υδάτων και επαναχρησιμοποιούμενου νερού από WWTP ή με αστικά και όμβρια νερά, μπορεί να επανεισάγει στο περιβάλλον διάφορα χημικά ρυπαντικά που ενδέχεται να εξακολουθούν να υπάρχουν σε αυτά τα νερά. Αποτελεί με άλλα λόγια την πηγή και την οδό μη σημειακής ρύπανσης των υπογείων υδάτων. Επομένως, η τεχνική αυτή είναι δυσμενής για την μακροπρόθεσμη ποιότητα των υπογείων υδάτων σε ορισμένες περιπτώσεις (Díaz-Cruz and Barceló, 2008).

Επομένως, αυτή η στρατηγική μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα του υπόγειου νερού και, κατά συνέπεια, στην ανθρώπινη υγεία, καθώς το υπόγειο νερό συχνά χρησιμοποιείται ως πηγή πόσιμου νερού. Επιπλέον, η υπερβολική χρήση περίσσειας πόσιμου νερού για σκοπούς επαναφόρτισης αποτελεί κίνδυνο για την επανεισαγωγή διάφορων χημικών ρύπων που ενδέχεται να βρίσκονται ακόμα παρόντα σε αυτά τα ύδατα (η καρβαμαζεπίνη, η σουλφαμεθοξαζόλη, η βενζοφαιρόνη, το 5-μεθυλ-1H-βενζοτρίαζόλη, το N,N-δισουλφολουοαμίδιο, το τριβουτυλφωσφορικό και τα τριχλωροαιθυλικά φωσφορικά) . Αυτό συμβαίνει, διότι, δεδομένου ότι το πόσιμο νερό συνήθως υποβάλλεται σε προεπεξεργασία για να πληροί τα πρότυπα πόσιμου νερού, προϊόντα απολύμανσης (π.χ. τα τριχλωρομεθάνια (THMs) και τα αλογοαιθενικά οξέα που παράγονται κατά τη διαδικασία της χλωρίωσης) μπορεί επίσης να φθάσουν στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα. Έχει αποδειχθεί ότι αυτά τα φάρμακα και άλλα οργανικά χημικά στοιχεία, που βρίσκονται στα επεξεργασμένα λυμάτων, (όπως τα παραπάνω), μπορούν να φτάσουν στον υδροφόρο ορίζοντα κατά τη χρήση τους για επαναφόρτιση (Cordy *et al.*, 2004).

Έχει πλέον καθιερωθεί ως βασική εφαρμογή της επεξεργασμένης ιλύος από εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων στο έδαφος, καθώς συνεισφέρει στην αύξηση των επιπέδων θρεπτικών ουσιών. Έχει όμως αναφερθεί ότι, κατά την διάρκεια της επεξεργασίας λυμάτων οι τεχνικές που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των αναδυσόμενων ρύπων είναι μη αποτελεσματικές στην πλειοψηφία αυτών, με αποτέλεσμα την υπολειμματική συγκέντρωση βιοσωμάτων που εφαρμόζονται στην επιφάνεια της γης. Οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες (συγκεκριμένα τα υπερφθοροχημικά και πολυχλωριωμένα αλκάνια), αποτελούν δυσμενείς ρύπους υπογείων υδάτων που εμφανίζονται μέσω εφαρμογών στην απορροή εδάφους και

επιφάνειας εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων τους στα βιοσυσσωρεύματα και την μεγάλη διαλυτότητά τους.

Τα παραπάνω δικαιολογούνται από το γεγονός ότι οι χημικοί ρύποι είναι ικανοί να κολλήσουν στα σωματίδια ιλύος επεξεργασμένης ή και μη επεξεργασμένης. Επειδή μια μερίδα της καθημερινής παραγωγής ιλύος σε εργοστάσια επεξεργασίας αποβλήτων απομακρύνεται καθημερινά και συχνά επαναχρησιμοποιείται ως λίπασμα σε γεωργικές εκτάσεις, οι ECs μπορούν να επανεισέλθουν στο περιβάλλον μέσω αυτού του τρόπου. Όταν οι βιοσώλες από εργοστάσια επεξεργασίας αποβλήτων χρησιμοποιούνται για εφαρμογή στη γη, οι ECs στις βιοσώλες μπορούν δυνητικά να φτάσουν και να μολύνουν τα υπόγεια ύδατα (Clarke and Smith, 2011; Topp *et al.*, 2008). Δύο υδρογονοχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες (πολυχλωριωμένοι αλκάνες και περφλουροχημικά) αναφέρονται ως δυνητικά σημαντικοί ρυπαντές του υπόγειου ύδατος λόγω της εφαρμογής βιοσωλών στο έδαφος και της επιφανειακής ροής (Clarke and Smith, 2011).

Φυτοφάρμακα (δύο μεταβολίτες του DDT) και ακαρεκτοκτόνα (bentazone και mecocrop), καθώς και ενώσεις ανθρακικών φλογοσβήστρων (tris(2-chloroethyl)-phosphate και tris(2-chloroisopropyl)-9-phosphate) ανιχνεύθηκαν στις λίμνες Tegel και Wannsee (στο Βερολίνο της Γερμανίας), οι οποίες χρησιμοποιούνταν για την τεχνητή επαναφόρτιση του τοπικού υδροφόρου ορίζοντα (Heberer, 2011).

Ο Οργανισμός Περιβάλλοντος του Ηνωμένου Βασιλείου έχει ήδη θεσπίσει σχετική καθοδήγηση για την προστασία των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων από την εφαρμογή κοπριάς που ύστερα από επεξεργασία εξακολουθούν να εμπεριέχουν κτηνιατρικά φάρμακα για την θεραπεία ζώων κρεατοπαραγωγής. Η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται σε παγκόσμιο επίπεδο και αποτελεί σημαντική μη σημειακή πηγή πιθανής ρύπανσης από αναδυόμενους ρύπους στα υπόγεια ύδατα (Lapworth *et al.*, 2012).

6 Ανάλυση Εμφάνισης

Η ρύπανση των υπογείων υδάτων αποτελεί μείζον θέμα παγκόσμιας πρόκλησης τις τελευταίες δεκαετίες (Mukherjee et al., 2021). Στις ανεπτυγμένες χώρες, οι κακές συνθήκες υγιεινής και η αύξηση του πληθυσμού επηρεάζουν προφανώς την ρύπανση των υπογείων υδάτων. Στις αγροτικές περιοχές των ανεπτυγμένων χωρών η ρύπανση των υπογείων υδάτων αποδίδεται πρωτίστως στην εφαρμογή λιπασμάτων, στην χρήση παρασιτοκτόνων και στις ακατάπαυστες χρήσεις των υπογείων υδάτων μέσω άντλησης για άρδευση. Ωστόσο, στις αστικές περιοχές υπάρχει άφθονη χημική ρύπανση και βλαβεροί μικροοργανισμοί που προέρχονται από την αστική ανάπτυξη. Εξάλλου τα οικιακά και τα βιομηχανικά απορρίμματα αποτελούν την κύρια αιτία ρύπανσης των υπογείων υδάτων (Pradhan et al., 2023a).

Οι οικιακοί και αστικοί ρύποι περιλαμβάνουν επίσης και ηλεκτρονικά λύματα (e-waste). E-waste παράγονται λόγω της τεράστιας ανάπτυξης των ηλεκτρονικών συσκευών τις τελευταίες δεκαετίες και της αύξησης της χρήσης τους σε συνδυασμό με το μικρό διάστημα ζωής τους που αναγκάζει την μεγαλύτερη παραγωγή ηλεκτρονικών συσκευών. Η λανθασμένη απόρριψη των παλιών, χρησιμοποιημένων ηλεκτρονικών συσκευών (δεν ανακυκλώνονται) θέτουν σε σοβαρό κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία, καθώς περιέχουν πολλά επικίνδυνα υλικά και ουσίες (βαρέα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και το κάδμιο) (Hoeger et al., 2005; Joon et al., 2017). Μέχρι και η ανίχνευση των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα, ακόμη και σε ίχνη, πραγματοποιείται λόγω της προόδου των προχωρημένων αναλυτικών μεθόδων τεχνολογιών (Snow et al., 2019).

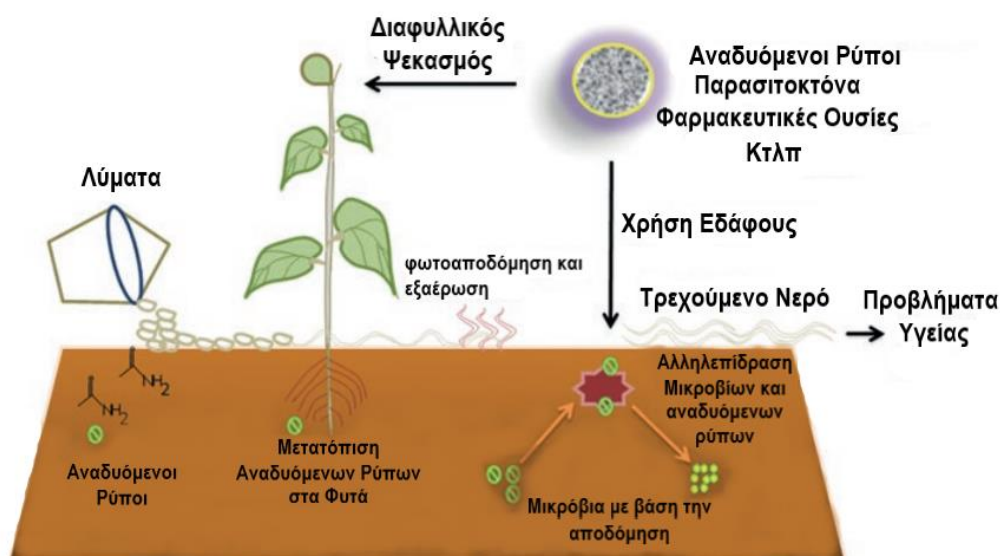
Η ποικιλία των αναδυόμενων ρύπων που ρυπαίνουν τα υπόγεια ύδατα κατηγοριοποιείται και διαχωρίζεται σύμφωνα με την προέλευσή τους σε γεωργικούς ρύπους, γεωγενείς ρύπους, βιομηχανικά λύματα, ΧΥΤΑ, οικιακά και αστικά λύματα, βιοϊατρικά λύματα (περιλαμβάνουν νοσοκομειακά λύματα), παθολογικά εργαστήρια και διάφορα ερευνητικά ινστιτούτα που εκτελούν σύγχρονη βιολογική έρευνα (Pradhan et al., 2023a).

6.1 Γεωργική Ρύπανση

Στις αστικές περιοχές τα οικιακά απορρίμματα συλλέγονται από τις δημοτικές επιχειρήσεις με κατάλληλες πρακτικές διαχείρισης. Όμως στις αγροτικές περιοχές η διαχείριση του οικιακού απορρίμματος είναι δίχως έλεγχο ή δεν υπόκειται σε επεξεργασία. Αυτό μπορεί να επιφέρει περιβαλλοντικά προβλήματα στο μακροπρόθεσμο μέλλον για τις αγροτικές περιοχές (Vaid et al., 2021; Zhang et al., 2021).

Οι πιο γνωστοί αναδυόμενοι ρύποι γεωργικής προέλευσης στα υπόγεια ύδατα είναι οι θρεπτικές ουσίες (νιτρικά, φωσφορικά άλατα) και τα παρασιτοκτόνα (εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και μυκητοκτόνα) (Pradhan et al., 2023a).

Ένας αναδυόμενος ρύπος, όταν απελευθερωθεί στα αρχικά στάδια σχηματισμού του στο γεωργικό περιβάλλον, θα ακολουθήσει τις ίδιες διαδικασίες που ακολουθούν όλες οι κατηγορίες γεωργικών ρύπων. Αυτές οι διαδικασίες είναι συνήθως η υποβάθμιση με βιολογικές, φυσικές ή χημικές διεργασίες, η προσκόλληση σε σωματίδια εδάφους, η απορρόφηση από τα φυτά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την διέλευση στα υπόγεια ύδατα ή την μεταφορά τους σε επιφανειακά νερά μέσω απορροής και αποχέτευσης. Κατά πόσο συμβαίνουν οι παραπάνω διαδικασίες εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ECs αλλά και τις ιδιότητες του εδάφους (Boxall, 2012).



Εικόνα 3: Πηγές και τύχη των ρυπογόνων ουσιών στα εδάφη. (Singh et al., 2020).

Άμεσα ή έμμεσα, τα φυτά εκτίθενται σε ρυπογόνες ουσίες είτε μέσω αερίων που απλώνονται στα φύλλα είτε μέσω εφαρμογής στο έδαφος. Οι ρυπογόνες ουσίες, που βρίσκονται στο έδαφος, απορροφώνται μέσω του συστήματος ριζών.

Συνήθως, οι εφαρμογές αγροχημικών γίνονται άμεσα στα φυτά μέσω αεροψεκασμού ή στο έδαφος. Οι συγκεντρώσεις αυτών των χημικών στα επιφανειακά ύδατα εξαρτώνται από διάφορους παράγοντες, όπως τα χαρακτηριστικά του εδάφους, οι βροχοπτώσεις, η άρδευση, η απώλεια από κατακρήμνιση και η ποσότητα της εφαρμογής (η υπερβολική εφαρμογή και η εσφαλμένη εφαρμογή). Οι γεωργικές πρακτικές, η ακατάλληλη διάθεση υπερβολικών χημικών, το νερό (που προέρχεται από το πλύσιμο των εργαλείων που χρησιμοποιούνται) και οι διαρροές, ρυπαίνουν σοβαρά τα επιφανειακά ύδατα.

Τέλος, η διήθηση νερού μέσω των ρωγμών σε χωματώδη εδάφη και λεπτά πετρώματα προκαλεί ρύπανση του υπόγειου ύδατος (Singh et al., 2020).

6.1.1 Νιτρικά (NO_3^-)

Τα αζωτολιπάσματα απελευθερώνουν νιτρικά (NO_3^-) κατά την εφαρμογή τους στο έδαφος για την καλλιέργεια των φυτών. Το άζωτο είναι το κύριο θρεπτικό συστατικό και εφαρμόζεται εκτενώς στη γεωργία, για να βελτιώσει την παραγωγή των καλλιεργειών. Ωστόσο, η υπερβολική εφαρμογή μπορεί να προκαλέσει ρύπανση του εδάφους, του νερού και της ατμόσφαιρας (Lee et al., 2021). Τα υπερβολικά νιτρικά, τα οποία δεν απορροφώνται από το φυτό, διοχετεύονται μαζί με το νερό άρδευσης και τη

βροχή μέσα από το προφίλ του εδάφους κάτω από τη ζώνη των ριζών, για να μολύνουν το υπόγειο νερό. Η ρύπανση του υπογείου νερού με νιτρικά έχει γίνει ένα σοβαρό πρόβλημα σε πολλά μέρη της Ινδίας. Η κατώτατη τιμή για τη ρύπανση με νιτρικά από γεωργικές πηγές στο υπόγειο νερό είναι 50 mg/L σύμφωνα με την οδηγία 91/676/EFC της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ). Οι Ayyasamy et al., 2009 παρατήρησαν ρύπανση με νιτρικά από 40 έως 1000 mg/L στις περισσότερες περιοχές του Ρατζαστάν (Kundu et al., 2008).

Η αύξηση της αρδευτικής χρήσης, καθώς και η αυξημένη χρήση λιπασμάτων και άλλων γεωργικών χημικών, έχει οδηγήσει σε αυξημένη εκπομπή αζώτου στο περιβάλλον και στην αύξηση της ρύπανσης των υπογείων υδάτων. Η ρύπανση του υπογείου νερού από νιτρικά έχει συνδεθεί με αυξημένο κίνδυνο για τη δημόσια υγεία, κυρίως σε βρέφη και νήπια, καθώς και σε ενήλικες που καταναλώνουν υπόγειο νερό ρυπασμένο με νιτρικά. Η μείωση της ρύπανσης των υπογείων υδάτων από νιτρικά είναι σημαντική για την προστασία της δημόσιας υγείας και της βιοποικιλότητας, και απαιτεί συντονισμένες προσπάθειες και μέτρα από τους αρμόδιους φορείς και τους αγρότες (Pradhan et al., 2023a).

6.1.2 Φώσφορος (P)

Ο φώσφορος είναι ο δεύτερος σημαντικός θρεπτικός παράγοντας που χρειάζονται τα φυτά για την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή τους. Τα φωσφορικά λιπάσματα απελευθερώνουν διαφορετικές μορφές φωσφόρου στο έδαφος. Κυρίως, ο φωσφόρος σε μορφή ορθοφωσφορικών προτιμάται από τα φυτά ως θρεπτικός παράγοντας (Rout et al., 2014; Prangya Ranjan Rout et al., 2016). Τα διαλυτά φωσφορικά άλατα, τα οποία είναι σε περίσσεια ή δεν απορροφώνται από το φυτό, μπορούν να ρυπάνουν το υπόγειο νερό, προκαλώντας ευτροφισμό. Ο φώσφορος ρυπαίνει το υπόγειο νερό μέσω, τόσο σημειακών πηγών, όσο και μη σημειακών (Rout et al., 2017). Οι σημειακές πηγές ρύπανσης από φώσφορο περιλαμβάνουν βιομηχανικές εκπομπές, εκροές από επεξεργασία λυμάτων κτλ. ενώ οι μη σημειακές πηγές περιλαμβάνουν στραγγίσματα από γεωργικές εκτάσεις, διάβρωση των φωσφορικών βράχων, άμεση είσοδο από ζώα, ερημοποίηση και κατακόρυφη κίνηση του εδάφους (Pradhan et al., 2023a).

6.1.3 Παρασιτοκτόνα

Στην γεωργία χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα, για να ελέγξουν τα ζιζάνια, τα επιβλαβή έντομα και τις ασθένειες στις καλλιέργειες. Τα φυτοφάρμακα χωρίζονται σε κατηγορίες, όπως τα ζιζανιοκτόνα, τα εντομοκτόνα, τα νηματοκτόνα και τα μυκητοκτόνα. Ορισμένα φυτοφάρμακα, όπως το DDT (Dichloro-diphenyl-trichloroethane), έχουν πολύ μικρή διαλυτότητα και έχουν μισή ζωή 10-15 ετών, οπότε μπορούν να διοχετευτούν στο υπόγειο νερό (Gupta et al., 2021; Priyadarshini et al., 2021). Η διοχέτευση των φυτοφαρμάκων στο υπόγειο νερό μέσω του προφίλ του εδάφους συμβαίνει είτε λόγω:

(α) της κίνησης των φυτοφαρμάκων μαζί με το νερό μέσα από μεγάλους πόρους, κανάλια ριζών και ρωγμές που αποκαλούνται προτιμητική ροή.

(β) λόγω της αργής κίνησης του φυτοφαρμάκου/νερού μέσω μικρών πόρων του εδάφους που αποκαλούνται μητρική ροή (Pradhan et al., 2023a).

6.2 Γεωγενής Ρύπανση

6.2.1 Φθόριο (F)

Η ρύπανση του εδάφους με φθόριο είναι πρόβλημα σε όλον τον κόσμο. Οι κυριότερες πηγές του φθορίου είναι οι φλουορίτες και ο απατίτης που βρίσκονται στους βράχους και τα ανθρακωρυχεία. Το φθόριο απελευθερώνεται στο έδαφος από την επεξεργασία αυτών των μεταλλευμάτων και η κινητικότητα του στο έδαφος εξαρτάται από το pH του εδάφους και την παρουσία αργιλικών ορυκτών. Η υψηλή χρήση φθοριούχων εντομοκτόνων οδηγεί επίσης στην έκπλυση του φθορίου στο υπόγειο έδαφος (Yadav et al., 2018) και στην απορρόφησή του από τα αργιλικά ορυκτά (Mukherjee and Singh, 2018; Yadav et al., 2019). Η ρύπανση με φθόριο μπορεί να έχει αρνητικές επιδράσεις στην υγεία, ιδιαίτερα στην Ασία και την Αφρική, όπου υπάρχουν περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις φθορίου στο έδαφος (Kut et al., 2016; Sikdar, 2019; Yadav et al., 2019). Οι χώρες της Ασίας (η Ινδία, το Πακιστάν, η Κίνα, η Ιαπωνία, η Μογγολία, η Σαουδική Αραβία και η Υεμένη), αντιμετωπίζουν σοβαρά προβλήματα ρύπανσης με φθόριο, με συγκεντρώσεις πάνω από 5,0 mg/L. Στην Ινδία, ορισμένες πολιτείες (το Παντζάμπ, η Χαριάνα, η Ρατζαστάν, το Μαντζιπούρ, το Άσαμ και η Δυτική Βεγκάλη) αναφέρουν ακόμα υψηλότερες συγκεντρώσεις του φθορίου στο υπόγειο νερό (>9,0 mg/L), ενώ άλλες πολιτείες, όπως η Μπιχάρ, η Τζαρκχάντ, η Τσατίσγκαρ και η Τζαμού και Κασμίρ, έχουν μικρότερες συγκεντρώσεις ρύπανσης με φθόριο (1,5-3,0 mg/L) (Yadav et al., 2019).

6.2.2 Αλατότητα

Η αλατότητα είναι ένα παγκόσμιο πρόβλημα που επηρεάζει ιδιαίτερα τις ημίξηρες και ξηρές περιοχές με έλλειψη υδάτων, όπου το υπόγειο νερό είναι η κύρια πηγή. Στην περιοχή του Παντζάμπ στην Ινδία, παρατηρήθηκε υπέρβαση του επιτρεπτού ορίου ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) των 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ σε τουλάχιστον 14 από τις 21 τοποθεσίες ενώ στην Αυστραλία η συγκέντρωση αλατιού στο υπόγειο νερό φτάνει τα 19,32 g/L, κάνοντας τα εδάφη της Αυστραλίας τα πιο αλατισμένα στον κόσμο (Castaño-Sánchez et al., 2020). Η αυξανόμενη αλατότητα προέρχεται από την υπερβολική χρήση υπόγειων πηγών και δεν έχει τις ίδιες επιβλαβείς επιπτώσεις στην υγεία με άλλους ρύπους. Επιπλέον, η εισβολή θαλασσινού νερού και αέρα στις παράκτιες περιοχές προκαλεί αλατότητα στο υπόγειο νερό. Η υπερεκμετάλλευση του υπόγειου νερού στις παράκτιες περιοχές μπορεί να προκαλέσει υποβάθμιση της ποιότητας του νερού για μελλοντική χρήση (Kim et al., 2005).

6.2.3 Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο είναι παρόν στο έδαφος, στο νερό, στα ένθετα και στα βιολογικά υλικά. Οι συγκεντρώσεις του μαγγανίου στο υπόγειο νερό μέσω της φυσικής διαδικασίας εξασθένισης εξαρτώνται κατά κύριο λόγο από τους υπάρχοντες τύπους ορυκτών στον υδροφορέα. Το μαγγάνιο είναι συνήθως πιο συνηθισμένο σε βαθύτερους αντλητικούς σταθμούς, όπου το νερό παραμένει συνήθως σε επαφή με το βράχο για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Η συγκέντρωση του μαγγανίου στο υπόγειο νερό είναι συγκριτικά μικρότερη από αυτή του σιδήρου. Η κινητικότητα του μαγγανίου στα εδάφη εξαρτάται κυρίως από την οξύτητα του εδάφους, την υγρασία, την οργανική ύλη του εδάφους, τη βιολογική δραστηριότητα στο έδαφος κτλ. Επιπλέον, η διαλυτότητα του μαγγανίου υπό

αναερόβιες συνθήκες είναι υψηλή σε pH άνω του 6,0 και μειώνεται υπό αερόβιες συνθήκες σε pH κάτω από 5,5 (Pradhan et al., 2023a).

6.2.4 Βαρέα Μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα είναι υψηλής πυκνότητας στοιχεία μετάλλου και είναι τοξικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Ορισμένα από αυτά είναι το αρσενικό, το χρώμιο, το κάδμιο, το νικέλιο, το μόλυβδο και το αντιμόνιο. Παρά το γεγονός ότι ορισμένα μέταλλα συνεισφέρουν στη διατροφή των φυτών, η ρύπανση από βαρέα μέταλλα επηρεάζει αρνητικά την υγεία των φυτών και το οικοσύστημα του εδάφους. Εισέρχονται στα ανθρώπινα και ζωικά σώματα μέσω του αέρα, του πόσιμου νερού και των τροφίμων και δεν μπορούν να αποσυντεθούν (Srivastava and Tyagi, 2017).

- **Αρσενικό (As)**

Στο υπόγειο νερό, η υψηλή συγκέντρωση αρσενικού οφείλεται στην παρουσία του σε απολιθωμένους ηφαιστειακούς βράχους, ακτινοβολημένους βράχους, ορυκτά καύσιμα και γεωθερμικές περιοχές. Η κινητικότητα του αρσενικού στο υπόγειο νερό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η αφομοίωση, η οξειδωση-αναγωγή, η διάλυση, η απόθεση και η συν-απόθεση (Halim et al., 2009).

- **Μόλυβδος (Pb)**

Η κύρια ρύπανση των εδαφικών υδάτων από μόλυβδο (Pb) συμβαίνει μέσω βιομηχανικών πηγών, όπως η κατασκευή χημικών, η παραγωγή μπαταριών και η επεξεργασία μετάλλων, η δευτερεύουσα παραγωγή μετάλλων και η επεξεργασία μολυσμένων με μόλυβδο αποβλήτων. Η δυαλυτότητα του μολύβδου στα εδαφικά ύδατα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η αφόρμηση, η οξειδωση-αναγωγή, η διάλυση, η απόθεση και η συμπίεση-απόθεση (Pradhan et al., 2023a).

- **Κάδμιο (Cd)**

Η ρύπανση από το κάδμιο συμβαίνει μέσω της απόρριψης αποβλήτων που περιέχουν κάδμιο, όπως μπαταρίες Ni-Cd, η χρωμάτιση πλαστικού και διάφορα απορρίμματα ηλεκτρονικών προϊόντων καθώς και μέσω φωσφορικών λιπασμάτων τα οποία διοχετεύονται στο έδαφος και περαιτέρω στο νερό των υπογείων πηγών (Idrees et al., 2018).

- **Νικέλιο (Ni)**

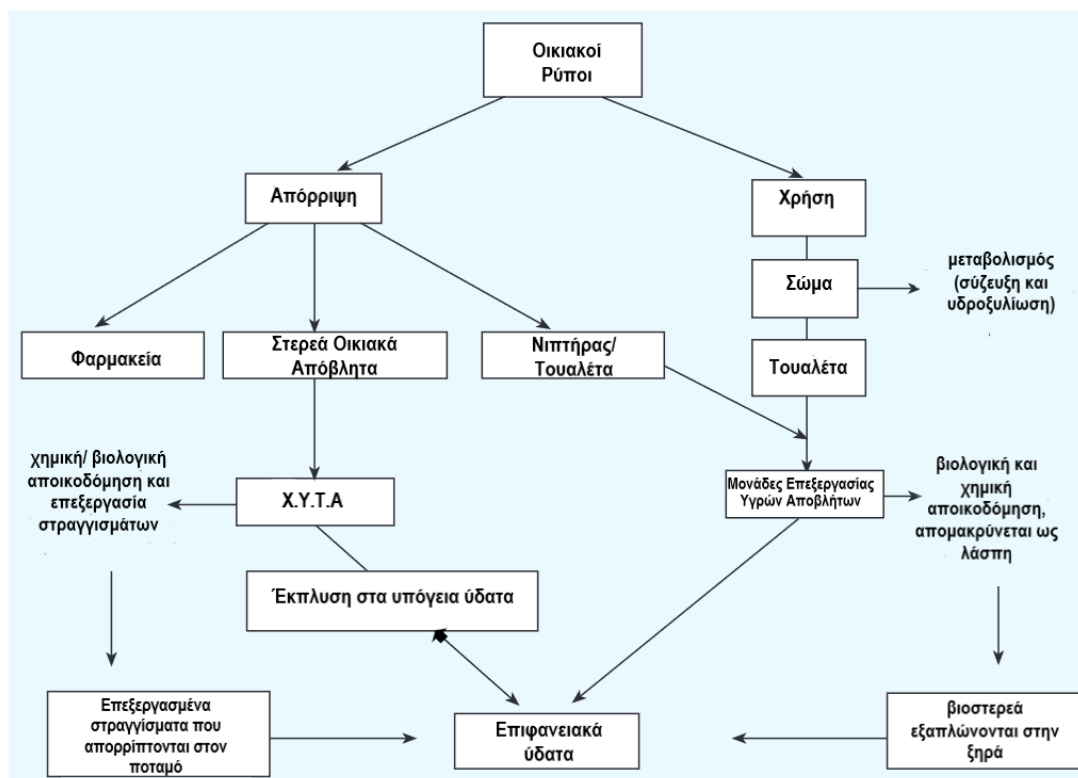
Το νικέλιο περνά στο έδαφος μέσω διάβρωσης και διάλυσης πετρωμάτων με ορυκτά νικελίου, τα οποία έρχονται σε επαφή με τη ροή του νερού προς τα κάτω. Διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η εξόρυξη μετάλλων, η καύση ορυκτών καυσίμων, η διάθεση απορριμμάτων των δήμων και των βιομηχανιών και η εφαρμογή λιπασμάτων και κοπριάς συμβάλλουν σημαντικά στη ρύπανση του υπόγειου ύδατος με νικέλιο. (Pradhan et al., 2023a).

6.3 Αστική Ρύπανση

Η παγκόσμια αύξηση της παραγωγής αποβλήτων οφείλεται στη μοντερνοποίηση και τη γρήγορη αστικοποίηση (Koelmans et al., 2019; Ren et al., 2021; Rout et al., 2022). Η κατηγορία των οικιακών απορριμμάτων και των απορριμμάτων των δήμων περιλαμβάνει ευρέως οργανικά και ανόργανα υλικά (τρόφιμα, δέρματα, πλαστικά, χαρτί, μέταλλα, χαρτόνι, υφάσματα, γυαλί, μπαταρίες, αχρησιμοποίητα και ληγμένα φάρμακα). Τα απομεινάρια φαρμάκων/ ορμονών από τα ζώα, μέσα από την εκκριτική και τα κοπριά τους, εισέρχονται στα υποκείμενα εδάφη που μπορούν να διοχετευτούν στο υπόγειο νερό (Jouhara et al., 2017a).

Τα στερεά απόβλητα, γνωστά και ως αστικά στερεά απόβλητα (ΑΣΑ), απορρίπτονται στους αστικούς χώρους διάθεσης απορριμμάτων, που μπορεί να είναι μια σημαντική πηγή ρύπανσης υπόγειων υδάτων από φαρμακευτικές ουσίες λόγω της παρουσίας ληγμένων φαρμάκων σε αυτά. Ένας άλλος τύπος ρύπου που βρίσκεται στα ΑΣΑ είναι οι επικίνδυνες ουσίες σε μορφή χρωμάτων, μπαταριών, αποβλήτων που περιέχουν υδράργυρο, όπως σπασμένα θερμομέτρα και πολλά άλλα οικιακά απόβλητα (Prangya R. Rout et al., 2016) Αυτά μπορούν να φτάσουν στο υπόγειο νερό μέσω της διηθητικής διέγερσης του εδάφους και, τελικά, οδηγούν σε ρύπανση του υπόγειου ύδατος (Slack et al., 2005). Αυτά τα απόβλητα στις χωματερές υπόκεινται σε φυσικές, χημικές και βιολογικές μετατροπές και όταν αναμιγνύονται με όμβρια ύδατα ή άλλα απόβλητα που περιέχουν υγρασία, μπορούν να δημιουργήσουν διαφορετικά τοξικά/μη τοξικά παραπροϊόντα (Samadder et al., 2017).

Αν και υπάρχει μικρότερη πιθανότητα συσσώρευσης των PCPs στις χωματερές, αυτά είναι συχνά διαθέσιμα στα απόβλητα λυμάτων και τους επεξεργαστικούς σταθμούς λυμάτων. Ωστόσο, οι χωματερές που περιέχουν βαρέα μέταλλα μπορούν να προκαλέσουν σοβαρή διαρροή και διηθητικότητα προς το κοντινό υδάτινο περιβάλλον μέσω της βροχόπτωσης και της ανταλλαγής επιφανειακών υδάτων-υπόγειων υδάτων (Pradhan et al., 2023a).



Διάγραμμα 3: Διαδρομές και τύχη των αστικών ρύπων από τα νοικοκυριά στο περιβάλλον (Bound and Voulvoulis, 2005).

6.4 Ρύπανση από φαρμακευτικά απόβλητα

Σύμφωνα με το Υπουργείο Περιβάλλοντος, Δασών και Κλιματικής Αλλαγής της Ινδίας, τα βιοϊατρικά απόβλητα ορίζονται ως "οποιοδήποτε απόβλητο που παράγεται κατά τη διάρκεια της διάγνωσης, θεραπείας ή ανοσοποίησης ανθρώπων ή ζώων ή σε δραστηριότητες έρευνας σχετικά με αυτά ή στην παραγωγή ή στη δοκιμή βιολογικών προϊόντων". Το 2018-19, η Ινδία παράγει 557 μετρικούς τόνους βιοϊατρικών αποβλήτων ανά ημέρα από τα οποία το 92% καταλήγουν σε ασφαλή διάθεση με επεξεργασίες (Ετήσια Έκθεση, 2019).

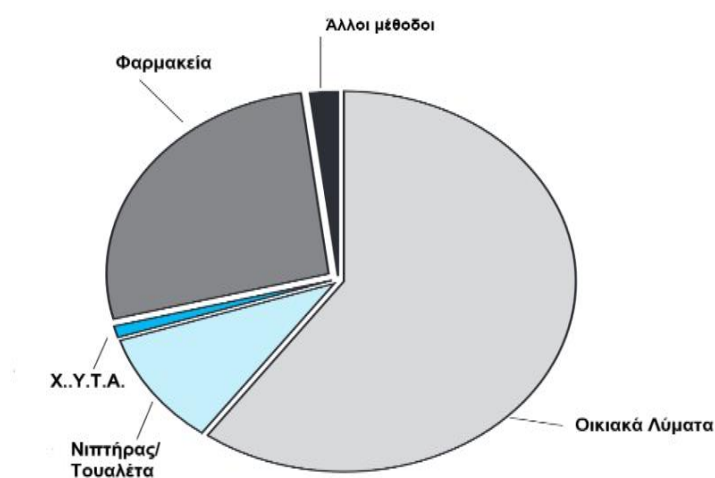
Στα υπόγεια ύδατα, παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις 28 µg/L σετιριζίνης και 14 µg/L κιτροφλοξακίνης ενώ στα ρυάκια οι συγκεντρώσεις ήταν 530 µg/L και 2500 µg/L αντίστοιχα. Τα φαρμακευτικά σκευάσματα καταναλώνονται επίσης ευρέως από τους ανθρώπους για την αναστολή της μικροβιακής ανάπτυξης για πολλούς ιατρικούς λόγους. Η εντατική κτηνοτροφία λόγω αυξημένης ζήτησης για ζωικές πρωτεΐνες και η μοντερνοποίηση στη γεωργία και τις συναφείς δραστηριότητες, η βελτίωση των εγκαταστάσεων υγείας κτλ. οδηγούν επίσης σε αυξημένη χρήση αντιβιοτικών. (Manyi-Loh et al., 2018) Οι αποχετεύσεις και τα Χ.Υ.Τ.Α. είναι οι βασικές πηγές βιοϊατρικών ρύπων που μακροπρόθεσμα χειροτερεύουν την ποιότητα του υπόγειου και επιφανειακού ύδατος. (Lapworth et al., 2012a; Mohapatra et al., 2021)

Μία άλλη δυνητική ρύπανση του υπόγειου ύδατος είναι τα βαρέα μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε φάρμακα, φωτογραφικά / ακτινογραφικά φιλμ και επίσης σε διάφορα ιατρικά όργανα. Τα μέσα αντίθεσης ακτίνων Χ (iopamidol και diatrizoic acid) ανιχνεύθηκαν σε συγκεντρώσεις 24-94 ng/L στις πηγές υπογείου υδροφόρου του

Ελβετικού εδάφους (Ens et al., 2014; Sui et al., 2015). Η επεξεργασία αυτών των αποβλήτων παράγει στάχτη με υψηλή συγκέντρωση βαρέων μετάλλων, που έχουν ταφεί στις δημοτικές χωματερές. Όταν όμως διοχετευτούν στην επιφάνεια και το υπόγειο νερό, μπορούν να προκαλέσουν σοβαρούς κινδύνους υγείας για τους ανθρώπους και τα ζώα (Zhao et al., 2009).

Οι ρυπογόνοι παράγοντες που εντοπίζονται στα λύματα υγειονομικής και βιοϊατρικής φύσης περιλαμβάνουν κυρίως αντιβιοτικά που χρησιμοποιούνται στην ανθρώπινη και ζωική παραγωγή, στεροειδείς ορμόνες και οργανικές ενώσεις που επηρεάζουν το ενδοκρινικό σύστημα καθώς και πολλά προϊόντα περιποίησης (Gogoi et al., 2018; Lapworth et al., 2012a).

Η ανεξέλεγκτη χρήση αντιβιοτικών είναι η κύρια αιτία ανάπτυξης αντοχής στα αντιβιοτικά από τα βακτήρια (ARB), που αποτελεί σοβαρό πρόβλημα υγείας. Οι κινολόνες, οι σουλφοναμίδες, οι τετρακυκλίνες και τα αντίστοιχα γονίδιά τους είναι οι πιο διαδεδομένοι στο υπόγειο νερό. Τα βακτήρια που καταναλώνουν μεγαλύτερες ποσότητες αντιβιοτικών από το μολυσμένο περιβάλλον καθιστούν αυτά τα βακτήρια ανθεκτικά ενώ ταυτόχρονα τα γονίδια ανθεκτικότητας στα αντιβιοτικά (ARGs) μπορούν εύκολα να μεταδοθούν μεταξύ των βακτηρίων μέσω οριζόντιας μετάδοσης γονιδίων αναπτύσσοντας έτσι ARB. Μέσω της ανταλλαγής υπόγειου νερού-επιφανειακού νερού και πολλών άλλων διεργασιών, το υπόγειο νερό μπορεί επίσης να μολυνθεί με ARGs και ARB (Gogoi et al., 2018; Li, 2014).



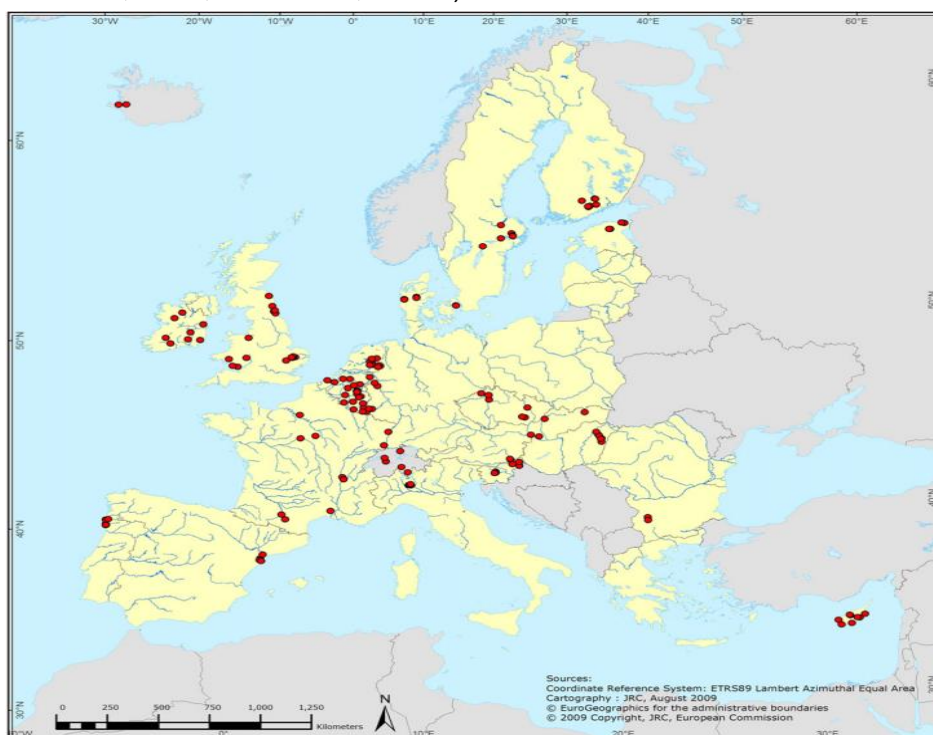
Διάγραμμα 4: Οί συνήθειοι μέθοδοι απόρριψης φαρμακευτικών προϊόντων (Bound and Voulvoulis, 2005)

7 Διεθνείς Περιπτώσεις

7.1 Ευρώπη

- Πανευρωπαϊκή Έρευνα

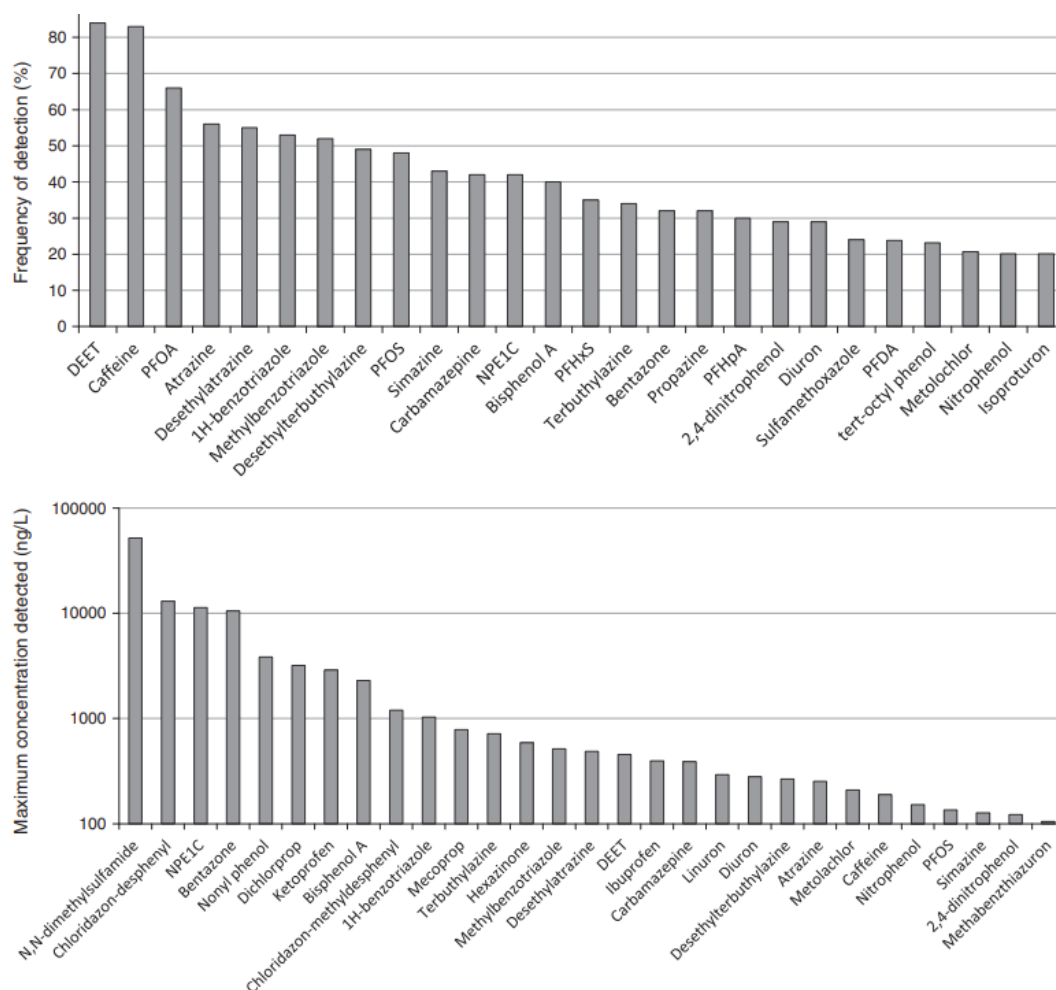
Σε μια πανευρωπαϊκή έρευνα συνολικά ελέγχθηκαν 164 σταθμοί λήψης υπόγειων υδάτων 23 χωρών στην Ευρώπη από τον Loos κ.ά. (2010) και βρέθηκε ότι το DEET, η καφεΐνη και το περφλουροοκτανοϊκό οξύ ήταν τα πιο ευρέως ανιχνευόμενα οργανικά, με την ατραζίνη να είναι το τέταρτο σε συχνότητα ανίχνευσης, το DEA το πέμπτο, η σιμαζίνη το δέκατο και η καρβαμαζεπίνη η ένατη πιο ευρέως ανιχνευμένη ένωση (Larworth et al., 2015; Loos et al., 2010a).



Εικόνα 1: Ευρωπαϊκός χάρτης των σημείων παρακολούθησης των υπογείων υδάτων. Σημείωση ότι λείπουν ορισμένες συντεταγμένες από την Αυστρία και την Πολωνία (Loos et al., 2010a).

Οι παρακάτω πίνακες δείχνουν τη συχνότητα ανίχνευσης των ενώσεων που βρίσκονται σε ποσοστό ανίχνευσης 20% ή περισσότερο από όλα τα δείγματα της έρευνας καθώς και οι μέγιστες συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν από τους Loos et al. (2010). Οι πιο σημαντικές ενώσεις ως προς τη συχνότητα ανίχνευσης και τις μέγιστες συγκεντρώσεις που βρέθηκαν ήταν: η DEET, η καφεΐνη, η PFOA, η ατραζίνη, η δεσεθυλατραζίνη, η 1H-βενζοτρίαζόλη μεθυλβενζοτρίαζόλη, η δεσεθυλτερμπουθυλαζίνη, οι PFOS, η σιμαζίνη, η καρβαμαζεπίνη, το νονύλ-φαινοξαιθικό οξύ, η βισφαινόλη A, το περφθοροεξάνιο σουλφονικό οξύ, η τερμπουθυλαζίνη, η μπενταζόνη, η προπαζίνη, το περφθοροεπτανοϊκό οξύ, η 2,4-δινιτροφαινόλη, η διουρόνη και η σουλφαμεθοξαζόλη (Stuart et al., 2012a).

Προγράμματα που αφορούν την εμφάνιση, την κατανομή και τις επιπτώσεις των αιθοξυλικών αλκυλοφαινολών και των μεταβολιτών τους σε φυσικά συστήματα έδειξαν ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν σε βιομηχανικές περιοχές. (Petrovic et al. 2004). Ωστόσο, αυτή η ομάδα ενώσεων έχει επίσης ανιχνευθεί σε γεωργικές περιοχές, όπου η λυματολάσπη χρησιμοποιείται ως λίπασμα (Petrovic et al. 2002). Λόγω των περιορισμών στη βιομηχανική χρήση απορρυπαντικών φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις έχουν μειωθεί τα τελευταία χρόνια στις σκανδιναβικές χώρες, την Ολλανδία, την Ελβετία, τη Γερμανία και το Ηνωμένο Βασίλειο (Giger et al. 2002).



Διάγραμμα 5,6: Συχνότητα ανίχνευσης και μέγιστες ανιχνευμένες συγκεντρώσεις στα υπόγεια ύδατα της Ευρώπης (Loos et al., 2010a; Stuart et al., 2012a)

• Γαλλία

Σε δείγματα που συλλέχθηκαν στην περιοχή Rhône-Alpes (στο νοτιοανατολικό τμήμα της Γαλλίας) στις περιόδους Μαρτίου-Απριλίου 2007, Ιανουαρίου 2008 και Σεπτεμβρίου-Οκτωβρίου 2008, συλλέχθηκαν 70 δείγματα υπόγειων υδάτων σε φιαλίδια και όλα τα σημεία δειγματοληψίας ήταν ανεξάρτητα μεταξύ τους. Το φαρμακευτικό προϊόν, που εντοπίστηκε συχνότερα στα υπόγεια ύδατα και είχε την υψηλότερη μέση συγκέντρωση, ήταν η καρβαμαζεπίνη (αναδεδωμένος ρύπος που

ανήκει στην ομάδα φαρμακευτικών ουσιών) (Loos et al., 2010a). Ήδη είχε αναγνωριστεί ως το πιο σχετικό φαρμακευτικό συστατικό για τη διείσδυση στα υπόγεια ύδατα και εντοπίστηκε στα υπόγεια ύδατα σε συγκεντρώσεις έως και 900 ng/L (Sacher et al., 2001). Το δεύτερο φαρμακευτικό συστατικό που εντοπίστηκε συχνότερα ήταν η σουλφαμεθοξαζόλη. Η συχνότητα και η μέση συγκέντρωση της είναι υψηλότερες στα υπόγεια ύδατα από ότι στις επιφανειακές υδάτινες διαδρομές (Clara et al., 2004). Αυτή η συμπεριφορά παρατηρήθηκε και κατά την ανάλυση των αντιβιοτικών σουλφοναμιδίων στις επιφανειακές και στις υπόγειες υδάτινες διαδρομές (García-Galán et al., 2010). Σε αυτήν τη μελέτη, η σουλφαμεθοξαζόλη βρέθηκε στο 50% των επιφανειακών υδάτων και στο 70% των δειγμάτων υπόγειων υδάτων (μέγιστη συγκέντρωση 53,9 ng/L στα υπόγεια ύδατα), επιβεβαιώνοντας τη δυνατότητα αυτού του συστατικού να φθάσει σε βαθιά υδάτινα σώματα.

Πράγματι, στη Γαλλία το 67% του νερού, που χρησιμοποιείται ως πόσιμο, προέρχεται από υπόγεια ύδατα, τα οποία υπόκεινται σε πολύ περιορισμένες μεθόδους επεξεργασίας ή ακόμα και μιας μόνο απολύμανσης (Peysson and Vulliet, 2013).

Σε μια άλλη μελέτη που διεξήχθη πάλι στην Γαλλία από τις ομάδες που είναι υπεύθυνες για την επίβλεψη της κανονιστικής παρακολούθησης της ευρωπαϊκής οδηγίας-πλαίσιο για τα ύδατα, συνέλεξαν δείγματα από 494 υπόγειες πηγές (πηγές, πηγάδια και γεωτρήσεις) σε όλη τη Γαλλία κατά τη διάρκεια δύο εκστρατειών την άνοιξη και το φθινόπωρο του 2011. Σε αυτήν την έρευνα, από τα ECs, που μετρήθηκαν, το 44% εντοπίστηκε μεγαλύτερο από το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ). Εξήντα από αυτές ήταν φαρμακευτικά προϊόντα (PhACs), 63 ήταν βιομηχανικές ενώσεις, 43 ήταν φυτοφάρμακα και 14 ήταν άλλες ουσίες. Το 29% των ECs που ανιχνεύθηκαν το φθινόπωρο δεν εντοπίστηκαν την Άνοιξη και το 33% των ECs που ανιχνεύθηκαν την Άνοιξη δεν εντοπίστηκαν το φθινόπωρο. Οι 3 πιο συχνές ενώσεις ήταν το 1,2,3,4,6,7,8-επταχλωροδιβενζο-διοξίνη (QF 61%, διοξίνη), το δεϊσοπροπυλο-δεσαιοθυλ-ατραζίνη (QF 41,4%, μεταβολίτης αποσυρθέντων αγροτικών φυτοφαρμάκων) και η καφεΐνη (QF 39,8%, προϊόν τρόπου ζωής).

[QF: Συχνότητα ποσότητας]

Συνολικά, τα υπόγεια ύδατα στη Γαλλία επηρεάζονται από την παρουσία μιας συνδυασμένης ποσότητας βιομηχανικών ενώσεων, φαρμακευτικών προϊόντων, φυτοφαρμάκων και άλλων απορρυπαντικών (Lopez et al., 2015).

- **Αγγλία**

Σε μια έρευνα για την εμφάνιση των περφλουορούχων ενώσεων στα υπόγεια ύδατα της Αγγλίας και της Ουαλίας το 2006, εντοπίστηκαν περφλουορούχες ενώσεις στο 26% (57 από 219) των σημείων παρακολούθησης των υπογείων υδάτων με εντοπισμό ανιχνεύσιμων συγκεντρώσεων του PFOS σε περίπου το 14% των σημείων. Δεδομένα από το πρόγραμμα παρακολούθησης οργανικών ρύπων της Υπηρεσίας Περιβάλλοντος που παρουσιάζονται σε αυτή τη μελέτη δείχνουν ότι ανάμεσα στις 30 συχνότερες ανιχνευόμενες ενώσεις υπάρχουν αρκετές νέες ρυπογόνες ουσίες (μεταβολίτες της ατραζίνης, καφεΐνη και DEET). Ειδικό προσδιοριστές με πολλαπλές ανιχνεύσεις περιλαμβάνουν μεταβολίτες των φυτοφαρμάκων, φαρμακευτικά προϊόντα (η καρβαμαζεπίνη, η τρικλοζάνη, η νικοτίνη, πρόσθετα τροφίμων) (Stuart et al., 2012a).

Μια μελέτη της Νότιας Αγγλίας που πραγματοποιήθηκε σε ξεχωριστές περιοχές στην Οξφόρδη. Αναφέρεται ότι στα υπόγεια ύδατα της Οξφόρδης βρέθηκαν σε υψηλές συγκεντρώσεις πλαστικοποιητές και διαλύτες, βαρβιτουρικά οξέα και DEET καθώς και ενώσεις χαρακτηριστικές της αστικής περιοχής, όπως είναι η καρβαμαζεπίνη. Στο Boxford τα αποτελέσματα ήταν διαφορετικά, με ευρεία εμφάνιση γεωργικών φυτοφαρμάκων, των μεταβολιτών τους και του διαλύτη τριχλωροαιθέριο, καθώς και πλαστικοποιητές, καφεΐνη, συντηρητικά τροφίμων, DEET, παραβένες και ίχνη πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs) (Stuart et al., 2014).

- **Γερμανία**

Στη μελέτη WASSER Leipzig (Water- and Sewershed Study of Environmental Risk in Leipzig), το Κέντρο Helmholtz για την Περιβαλλοντική Έρευνα - UFZ δίνει έμφαση στους τρόπους εισροής των αναδυόμενων ρύπων (ECs) στα αστικά ύδατα, τη μοίρα τους σε ένα αστικό λεκανοπέδιο καθώς και στους οικοτοξικολογικούς κινδύνους αυτών των ρυπογόνων ουσιών. Ο μεσοπρόθεσμος στόχος είναι να συμβάλλει στην αξιολόγηση των κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα που σχετίζονται με τους ECs (Trefry et al., 2008). Η περιοχή της μελέτης καλύπτει έκταση 18 τ.χλμ. και βρίσκεται στο δυτικό μέρος της πόλης της Leipzig. Το βόρειο μέρος της περιοχής της μελέτης κυριαρχείται από τους ποταμούς Elster, Luppe και Nahle. Αυτοί οι ποταμοί επηρεάζονται από την αστική ανάπτυξη στο νότιο μέρος της πόλης. Το υπόγειο νερό ρέει από το νότο προς το βορρά. Τα λύματα αντλούνται σε μια εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) στο ανατολικό μέρος της περιοχής της μελέτης (Trefry et al., 2008; Wiegel et al., 2004).

Ο πρώτος έλεγχος των υπογείων υδάτων και των επιφανειακών υδάτων για τις ενδείξεις ECs και τις ανόργανες παραμέτρους ποιότητας του νερού πραγματοποιήθηκε το 2006. Τα αποτελέσματα παρέχονται στο έργο του Musolf et al. (2007).

Σε σύγκριση με τα επιφανειακά ύδατα οι μέσες συγκεντρώσεις καφεΐνης, γαλαξολίδης, τοναλίδης και καρβαμαζεπίνης είναι σημαντικά χαμηλότερες στα υπόγεια ύδατα. Οι συγκεντρώσεις της βισφαινόλης Α χαρακτηρίζονται από υψηλότερη τιμή στα υπόγεια ύδατα, ενώ η τεχνική νονυλφαινόλη έχει συγκρίσιμες συγκεντρώσεις και στα δύο είδη υδάτων (Trefry et al., 2008).

- **Δανία**

Τα υπόγεια ύδατα είναι η κύρια πηγή πόσιμου νερού στη Δανία με περισσότερο από το 90% του παραγόμενου πόσιμου νερού να βασίζεται στα υπόγεια ύδατα. Η ποιότητα των υπογείων υδάτων είναι υψηλή και το πόσιμο νερό στη Δανία υποβάλλεται γενικά μόνο σε πολύ ήπια επεξεργασία στις εγκαταστάσεις παραγωγής νερού. Η επεξεργασία αυτή περιλαμβάνει αερισμό και διέλευση από φίλτρο άμμου, αλλά δεν χρησιμοποιείται περαιτέρω φιλτράρισμα ή χημική προστασία. Η Δανία είναι μια χώρα που επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη χρήση φυτοφαρμάκων (Jacobsen et al., 2005).

Ο μεταβολίτης BAM (2,6-δichλωροβενζαμίδιο) προϊόν αποικοδόμησης του χλωρθιοαμιδίου και της διχλωβενίλης, καθώς και οι τριαζίνες και οι μεταβολίτες τους, ιδίως η δεαιθυλοϊσοπροπυλατραζίνη, είναι οι πιο συχνά ανιχνευόμενες ενώσεις. Η ανίχνευση της δεαιθυλοϊσοπροπυλατραζίνης αυξήθηκε στο 9% των πηγαδιών οποία. (Jacobsen et al., 2005).

Πρόσφατα η EPA (European Prosthodontic Association) της Δανίας δημοσίευσε μια έκθεση σχετικά με την τύχη και την επίδραση 11 μετάλλων στο περιβάλλον. Τα μέταλλα αυτά ήταν τα λεγόμενα στοιχεία "δεύτερης τάξης" όσον αφορά το πρότυπο χρήσης και την κατανάλωση στη Δανία. Τα στοιχεία ήταν: το αντιμόνιο, το βηρύλλιο, το βισμούθιο, το βόριο, το γάλλιο, το ίνδιο, το λίθιο, το μολυβδαίνιο, το παλλάδιο, η πλατίνα και το βανάδιο. Από αυτά τα μέταλλα εκτιμάται ότι όλα αποτελούν απειλή για τον υπόγειο υδατικό πόρο. Μια αναζήτηση στη διεθνή βιβλιογραφία με βάση τον επιστημονικό ιστό δεν αναφέρει κανένα μέταλλο που να μην έχει ήδη μετρηθεί ως αναδυόμενος ρυπαντής (Jacobsen et al., 2005).

Τα αποτελέσματα από το δανικό πρόγραμμα αξιολόγησης της έκπλυσης φυτοφαρμάκων συνέβαλαν επίσης στην επικαιροποίηση του εθνικού προγράμματος παρακολούθησης.

Οι ουσίες αυτές ενσωματώνονται τώρα στο νέο πρόγραμμα παρακολούθησης των υπόγειων υδάτων (NOVANA) (Jacobsen et al., 2005).

Μια πρόσφατη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο GEUS (The Geological Survey of Denmark and Greenland) έδειξε ότι από το bromoxynil και το ioxynil μπορούν να σχηματιστούν πιθανά ανθεκτικά προϊόντα μετασχηματισμού (Nielsen et al 2005). Η διαπίστωση αυτή είναι εξαιρετικά σημαντική σε σχέση με την αναζήτηση πιθανών αναδυόμενων ρυπαντών στα υπόγεια ύδατα της Δανίας. Ανεξάρτητα από το γεγονός ότι το bromoxynil και το ioxynil δεν έχουν χρησιμοποιηθεί για την ολοκληρωτική καταπολέμηση ζιζανίων σε μη καλλιεργούμενες περιοχές (π.χ. το dichlorobenil), η δομή και οι οδοί αποικοδόμησης μοιάζουν πολύ με το γνωστό προϊόν αποικοδόμησης του dichlorobenil BAM, το οποίο έχει βρεθεί στο 19% των 5000 δειγμάτων υπόγειων υδάτων της Δανίας (Jacobsen et al., 2005).

Σε γενικές γραμμές, η πιο εντατικά παρακολουθούμενη και αναλυόμενη ομάδα ενώσεων είναι τα φυτοφάρμακα. Αυτό οφείλεται πιθανώς στο απλό αλλά άκαμπτο όριο ανίχνευσης: 0,1ug ανά λίτρο. Μόνο λίγα φυτοφάρμακα και μεταβολίτες, που βρέθηκαν στα υπόγεια ύδατα στην Ευρώπη ή στις ΗΠΑ, δεν έχουν συμπεριληφθεί στο δανικό σύστημα παρακολούθησης. Ωστόσο, λόγω της ανθεκτικότητας και της κινητικότητάς τους συνιστάται να συμπεριληφθούν στο εθνικό πρόγραμμα παρακολούθησης τα ακόλουθα φυτοφάρμακα και προϊόντα αποικοδόμησης: Διδεοαλκυλο-ατραζίνη, δεϋθυλο-υδροξυ-ατραζίνη, δεϊσοπροπυλο-υδροξυ-ατραζίνη, διδεοαλκυλο-υδροξυ-ατραζίνη, διελδρίνη και πιθανά ανθεκτικά προϊόντα μετατροπής από bromoxynil και ioxynil. Για ορισμένες από αυτές τις ενώσεις απαιτούνται περισσότερες γνώσεις σχετικά με την τύχη τους στο έδαφος και τα υπόγεια ύδατα για τον σχεδιασμό μιας καλύτερης στρατηγικής παρακολούθησης (Jacobsen et al., 2005).

- **Ισπανία**

Από τον Ιανουάριο του 2008 έως τον Μάιο του 2010 λήφθηκαν δείγματα υδάτων σε περιοχή όπου βρίσκεται η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων Derurbaix και τα έργα εμπλουτισμού βρίσκονται στο Llobregatdelta (περίπου 10χλμ. νοτιοδυτικά της Βαρκελώνης, Ισπανία). Η εγκατάσταση αποκατάστασης υγρών αποβλήτων τέθηκε σε λειτουργία τον Οκτώβριο του 2006 και εξυπηρετεί ένα πληθυσμό περίπου 1.000.000 ατόμων (Cabeza et al., 2012).

Αναλύθηκαν συνολικά 160 αναδυόμενοι ρύποι: 82 φαρμακευτικά προϊόντα, 18 προϊόντα προσωπικής φροντίδας, 18 πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες -διοξίνες και 42 φυτοφάρμακα. Τα αποτελέσματα όλων των προγραμμάτων δειγματοληψίας δείχνουν ότι 117 από τους 170 στοχευμένες ενώσεις ανιχνεύθηκαν σε κάθε τύπο ύδατος από το οποίο ελήφθησαν δείγματα. Πιο συγκεκριμένα, 61 φαρμακευτικές ουσίες, 12 PCPs, 3 μέταλλα, 27 φυτοφάρμακα (16 από αυτά ρύποι προτεραιότητας) και 11 PAHs και διοξίνες (5 από αυτά ρύπων προτεραιότητας) ήταν παρόντες τουλάχιστον σε ένα δείγμα ύδατος (TWW ή υπόγεια ύδατα) στο επίπεδο ανίχνευσής τους (LOD) (Cabeza et al., 2012).

Στη μελέτη των Jurado et al., 2012 εξετάστηκε η εμφάνιση διαφόρων ECs στα υπόγεια ύδατα της Ισπανίας. Αυτές περιλαμβάνουν φυτοφάρμακα, PhACs, βιομηχανικά ενώσεις, DAs, οιστρογόνα, ενώσεις τρόπου ζωής και προσωπικής φροντίδας προϊόντα προσωπικής υγιεινής. Η κύρια σημειακή πηγή ρύπανσης αυτών των ECs στα υπόγεια ύδατα αντιστοιχούσε στις εκροές των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, η οποία είναι σε μεγάλο βαθμό συνέπεια του κινήτρου των μελετών. Το προφίλ ρύπανσης φαίνεται να κυριαρχείται από βιομηχανικές ενώσεις ακολουθούμενες από τα φυτοφάρμακα και τις PhACs. Οι σημαντικότερες ενώσεις που συμβάλλουν στη ρύπανση των ισπανικών υπόγειων υδάτων με ατομική συγκέντρωση μεγαλύτερη από 1000 ng/L είναι κατά φθίνουσα σειρά: οι NP2EC, alachlor, DEHP, metolachlor, NP, LAS, malathion, sulfacetamide, atrazine, hydrochlorothiazide, chlorfenvinphos, NP1EC, dimethoate, DEA, OP, chlortoluron, simazine, parathion-methyl, BPA, TBA, DEP και linuron. Επιπλέον, έχουν αναφερθεί άλλα 53 ECs σε συγκεντρώσεις μεταξύ 100 και 1000 ng/L (Jurado et al., 2012).

Η παρουσία ορισμένων από αυτών των ECs σε υπόγεια ύδατα από άλλες ευρωπαϊκές χώρες έχει επίσης αναφερθεί με αυξανόμενο αριθμό μεμονωμένων συγκεντρώσεων στην κλίμακα των μg/L (Jurado et al., 2012).

Το Δέλτα του ποταμού Besòs (με λεκάνη απορροής 1038 km²) βρίσκεται κοντά στη Βαρκελώνη, στη βορειοανατολική Ισπανία, στους πρόποδες της νότιας πλαγιάς της οροσειράς Catalan Coastal. Δείγματα υπόγειων υδάτων συλλέχθηκαν από συνολικά 6 σημεία παρατήρησης που κατανέμονται μεταξύ του ποταμού Besòs και της περιοχής στάθμευσης κατά τη διάρκεια τριών περιόδων δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκαν τον Μάιο του 2010, τον Δεκέμβριο του 2013 και τον Ιούλιο του 2014. Εντοπίστηκαν 11 από τις 16 εξεταζόμενες ενώσεις. Τουλάχιστον μία ένωση ανιχνεύθηκε στα δείγματα από την περιοχή του Δέλτα του ποταμού Besòs. Τα δεδομένα από τον ποταμό Besòs δείχνουν υψηλά επίπεδα BZT, MeBZT και BP4 ιδίως τον Δεκέμβριο του 2013, όπου οι ενώσεις αυτές φτάνουν σε συγκεντρώσεις κοντά στο 1000 ng/L (Serra-Roig et al., 2016a).

7.2 Βόρεια Αμερική

Περίπου 8,9 εκατομμύρια Καναδοί (το 30,3% του πληθυσμού) εξαρτώνται αυτή τη στιγμή από υπόγεια ύδατα για οικιακή χρήση, με περίπου 3,8 εκατομμύρια Καναδούς να εξυπηρετούνται από ιδιωτικούς προμηθευτές. Περίπου το 44% του αμερικανικού πληθυσμού εξαρτάται από υπόγεια ύδατα για την προμήθεια πόσιμου νερού. Η ρύπανση του υπόγειου νερού συμβαίνει ως άμεσο αποτέλεσμα της εισροής αποβλήτων ανθρώπων ή ζώων στους πόρους υπόγειου νερού (υδροφόροι ορίζοντες ή πηγάδια). Οι αναδυόμενοι ρύποι είναι ευρέως διαδεδομένοι, τόσο στις αναπτυσσόμενες, όσο και στις ανεπτυγμένες χώρες συμπεριλαμβανομένων των Ηνωμένων Πολιτειών και του Καναδά, όπου τα στραγγιστήρια, οι αποχετεύσεις και η επεξεργασία των αποβλήτων των δήμων, τα βοοειδή και άλλες γεωργικές δραστηριότητες μπορούν να είναι πηγές ρύπανσης του υπόγειου ύδατος (Puri et al., 2023).

Ο "Κανόνας Παρακολούθησης Μη Ρυθμιζόμενων Ρυπογόνων" (Unregulated Contaminant Monitoring Rule - UCMR) της Υπηρεσίας Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (U.S. Environmental Protection Agency) είναι μια εξαίρεση που απαιτεί από τους δημόσιους προμηθευτές νερού να παρακολουθούν επιλεγμένους μη ρυθμιζόμενους ρύπους στα τελικά πόσιμα ύδατα. Αναγνωρίζοντας την ανάγκη για πρόσθετα δεδομένα σε περιφερειακό και εθνικό επίπεδο, η Επιστημονική Υπηρεσία των ΗΠΑ για τη Γεωλογία (USGS) έχει εφαρμόσει μια σειρά εθνικών ερευνών που στοχεύουν σε ένα ευρύ φάσμα οργανικών σύνθετων χημικών ενώσεων με διάφορες δυνητικές χρήσεις και πηγές προέλευσης (π.χ. φυτοφάρμακα, διαλύτες, φαρμακευτικά προϊόντα, προϊόντα προσωπικής φροντίδας κτλ.) σε μια σειρά περιβαλλοντικών και υδρολογικών περιβαλλόντων σε όλη την επικράτεια των Ηνωμένων Πολιτειών.

Για παράδειγμα, αναλύθηκαν 95 οργανικές ενώσεις σε δείγματα που συλλέχθηκαν από ρέματα που είναι γνωστό ή υποψιαζόμενο ότι επηρεάζονται από ανθρώπινη και γεωργική ρύπανση (Kolpin et al., 2002). Στη συνέχεια η USGS ολοκλήρωσε μια έρευνα στα υπόγεια ύδατα για τις ενώσεις αυτές και πρόσφατα αναπτύχθηκαν μέθοδοι για την αξιολόγηση της εμφάνισης των ECs στα ιζήματα ποταμών (Barnes et al., 2008). Αυτή η έρευνα τεκμηριώνει τα αποτελέσματα μιας επιτήρησης κλίμακας εθνικού επιπέδου για 100 ECs σε 74 ακατέργαστες πηγές πόσιμου νερού από στόχευση πηγών υπόγειου και επιφανειακού νερού σε όλες τις Ηνωμένες Πολιτείες (Focazio et al., 2008a; *Techniques and Methods*, 2006). Οι πέντε πιο συχνά εντοπιζόμενες ουσίες στα 25 υπόγεια σημεία ήταν: τετραχλωραιθυλένιο (24%), καρβαμαζεπίνη (20%), βισφαινόλη- A (20%), 1,7-διμεθυλξανθίνη (16%) και τρι(2-χλωροαιθυλ)φωσφορικό οξύ (12%) (Focazio et al., 2008a).

Οι Barnes κ.ά. (2008) σε έρευνα του δίνουν μια λεπτομερή κατάτμηση της συχνότητας ανίχνευσης για κάθε μεμονωμένη ένωση. Για τα αμερικανικά υπόγεια ύδατα αναφέρουν ότι το DEET, το βισφαινόλη A, το τρι(χλωροαιθυλ)φωσφορικό άλας (αναστολέας φλόγας), το σουλφαμεθοξαζόλη (αντιβιοτικό) και η 4-οκτυλφαινόλη μονοαιθοξυλεστέρας ήταν οι πέντε πιο συχνά ανιχνευθείσες ενώσεις. Γενικά, οι πλαστικοποιητές, τα αντικουνουπικά, οι αναστολείς φλόγας, τα αντιβιοτικά και οι διαλύτες ήταν οι πιο συχνές ομάδες ενώσεων που ανιχνεύονταν.

Μια πρόσφατη μελέτη στις ΗΠΑ, που συγκέντρωσε δεδομένα από διάφορες πηγές συμπεριλαμβανομένων και των υπόγειων υδάτων, ανέφερε χαμηλές συγκεντρώσεις της γλυφοσάτης και του κύριου μεταβολίτη της (AMPA) σε 5,8% και 14,3% των δειγμάτων υπόγειων υδάτων αντίστοιχα σε όριο αναφοράς 0,02 µg/L (Battaglin et al., 2014).

7.3 Αφρική

Στην Αφρική, το υπόγειο νερό είναι μια ζωτική πηγή νερού με σημαντικές περιβαλλοντικές ανησυχίες, αφού παρέχει νερό για την ανθρώπινη κατανάλωση, την άρδευση και τις απαιτήσεις του οικοσυστήματος. Η ανθρωπογενής ρύπανση του υπόγειου νερού είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη και την περιβαλλοντική υγεία και ευημερία (Egbuna et al., 2021). Έχει αναφερθεί πολύ υψηλή συγκέντρωση δικλοφενάκης (0,3- 15,6 µg/L) σε επιφανειακά ύδατα στη Νότια Αφρική, η οποία υπερβαίνει το αποδεκτό όριο που προτείνεται από τη λίστα παρακολούθησης της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) (0.1 µg/L). Η πιθανότητα ύπαρξης ECs στα επιφανειακά ύδατα μπορεί να αποτελέσει απειλή, διότι το υπόγειο νερό αναπληρώνεται από τα επιφανειακά ύδατα και χρησιμοποιείται για άμεσους σκοπούς πόσης (Gani et al., 2021).

Σε πολλές μελέτες στα υπόγεια ύδατα της Αφρικής έχουν ανιχνευθεί PPCPs και φυτοφάρμακα με επίπεδα που κυμαίνονται από ng/L έως µg/L. Είναι κρίσιμο να παρακολουθείται η συμπεριφορά των PPCPs και των φυτοφαρμάκων στις περισσότερες χώρες, όπου η διάθεση των αποβλήτων γίνεται κυρίως μέσω χωματερών, όπως η Αφρική (Okoye et al., 2022).

Περιοχή	Ρύπος	Συγκέντρωση (µg/L)	Μετέπειτα Πιθανές Περιπτώσεις
Δυτική Αφρική	Ντίλτριν	1,51	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Βιοσυγκέντρωση και βιομεγένθυση από τις τροφικές αλυσίδες του υδάτινου περιβάλλοντος. ➤ Αύξηση της διαλυτότητας, διάλυσης μη-πολικών ενώσεων στο νερό.
Βόρεια Αφρική	Ιβουπροφαίνη, ναπροξένη, κετοπροφαίνη, δικλοφενάκη	0,1109- 6,554	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Ψευδο-εμμόνη
Δυτική Αφρική	Σουλφαδοξίνη, Αμοδιακίνη, Χλωροκίνη	58- 451,6	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Ανθεκτικότητα και βιοσυσσώρευση σε τον τροφικό ιστό.

Βορειοανατολική Αφρική	Διφαινόλη Α (ΒΡΑ), μεθυλπαραβένη, εθυλπαραβένη, προπυλπαραβένη, βουτυλπαραβένη, ο- φαινυλφαινόλη.	0,0064- 0,71	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Προκαλεί ανεπιθύμητες επιδράσεις στα αναπαραγωγικά όργανα των υδάτινων οργανισμών. ➤ Βιοσυσσώρευση στην τροφική αλυσίδα
Δυτική Αφρική	Υδροκορτιζόνη, Ακεταμινοφαίνη, Μετφορμίνη, Γκαμπαπεντίνη, Νικοτίνη, Κωδεΐνη, Σουλφαμεθοξαζόλη, Καφεΐνη, Τριμεθοπρίμη, Αμοξικιλίνη, Τραμαδόλη, Μετοπρολόλη, Προπρανολόλη, Καρβαμαζεπίνη, Ερυθρομυκίνη, DEET, Οξαζεπάμη, Μεφλοκίνη, Ναπροξένη, Βαλσαρτάνη, Διαζεπάμη, Γλυβουρίδη, Diclofenac, Ibuprofen, Clotrimazole, Meclofenamic οξύ, γεμφιβροζίλη	0,003- 1,614	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Ανάπτυξη γονιδίων ανθεκτικότητας στα αντιβιοτικά και στους βακτηριακούς πληθυσμούς.
Δυτική Αφρική	Χλοραμφαινικόλη, θιαμφαινικόλη, φλορφαινικόλη, παρομομυκίνη, διυδροστρεπτομυκίνη, καναμυκίνη, απραμυκίνη, στρεπτομυκίνη, αμικακίνη, σισομυκίνη, νεομυκίνη, γενταμυκίνη.	3,4- 18,4	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Μόνιμη ύπαρξη ανθεκτικών στα αντιβιοτικά μικροοργανισμών.
Δυτική Αφρική	Καρβαμαζεπίνη, εποξειδίωση καρβαμαζεπίνης, διυδροξυκαρβαμαζεπίνη.	0,0102-0,1145	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Υψηλή ανθεκτικότητα στην κανονική βιοεπανόρθωση.
	Ατενολόλη, βενζαφιμπράτη, 1-Η-βενζοτρίαζόλη, βισφαινόλη Α, καφεΐνη, καρβαμαζεπίνη,		<ul style="list-style-type: none"> ➤ Μη πλήρης απομάκρυνση κατά τη διάρκεια της διέλευσης από το

Δυτική Αφρική	δικλοφοινάκη, ηθουλπαραμπένη, φαινοφιβρικό οξύ, φουροσεμίδα, γεμφιμπροζίλη, ιβουπροφένη, ιβουπροφένη, ιβουπροφένη, κετοπροφένη, μεθυλπαραμπένη, μετοπρολόλη, ναπροξένη, νονυλφαινόλη, ο-δεσμεθυλ-ναπροξένη, οξαζεπάμη, παρακεταμόλη, προπυλπαραμπένη, σουλφαμεθοξαζόλη, τολουτριαζόλες, τρικλοκάρμπαν, τρικλοζάνη, τριμεθοπρίμη, αντιβιοτικό.	<0.289	έδαφος λόγω μη πλήρους απορρόφησης και/ή βιοδιασποράς. ➤ Υψηλή ζήτηση οξυγόνου. ➤ φωτοδιάσπαση που οδηγεί σε επιβλαβή απόρριψη σε επιφανειακά ύδατα.
Νότια Αφρική	Πενσικλοβίρη, φαμικλοβίρη, ριμαβιρίνη, παρακεταμόλη, κετοπροφαίνη, δικλοφαινακόλη, φενοπροφαίνη, ιβουπροφαίνη, καρβαμαζεπίνη, πριμιδόνη, σουλφαμεθοξαζόλη, πίντολολ.	<0.0196	➤ Διασπορά στην τροφική αλυσίδα ➤ Μετατροπή σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. ➤ Αφομοίωση σε αιωρούμενες στερεές ουσίες.

Πίνακας 8: Πληροφορίες για την εμφάνιση, την συγκέντρωση και την πιθανή τύχη των ρύπων, κυρίως από PPCPs και φυτοφαρμάκα σε διάφορα υπόγεια ύδατα στην Αφρική (Okoye et al., 2022).

Στη Νότια Αφρική, παρόλο που τα υπόγεια ύδατα χρησιμοποιούνται από το 75% του πληθυσμού ως βασική πηγή για την γεωργία και για πόσιμο νερό, τα δεδομένα για την εμφάνιση αναδυόμενων ρύπων σε αυτά είναι ακόμη ελλιπή, καθώς έχουν πραγματοποιηθεί μονάχα 13 μελέτες. Σε μια από αυτές τις μελέτες ανιχνεύτηκαν συγκεκριμένα: 35 EDS, 20 PFAS, 28 PCPs, 163 PhACs, 29 ορμόνες στα υπόγεια ύδατα, στα επιφανειακά ύδατα και στα λύματα της Νότιας Αφρικής (Selwe et al., 2022).

Μελέτες που πραγματοποιήθηκαν ανίχνευσαν έξι νέους ρύπους στα υπόγεια ύδατα της Νότιας Αφρικής, συμπεριλαμβανομένων των: bisphenol A, καρβαμαζεπίνη, κυκλοπέντα, εφαιβιρένζη, νεβιραπίνη, τοναλίνη σε μέσες συγκεντρώσεις 0,18, 0,0095, 3,48, 0,0033, 0,011 και 0,03 µg/L, αντίστοιχα (Rimayi et al., 2018; Wanda et al., 2017). (Selwe et al., 2022).

Η έλλειψη δεδομένων για τα υπόγεια ύδατα είναι ιδιαίτερα ανησυχητική, δεδομένου ότι η ταχεία ανάπτυξη του πληθυσμού, η κλιματική αλλαγή και η κοινωνικοοικονομική ανάπτυξη είναι πιθανό να αυξήσουν την εξάρτηση από το έδαφος στο μέλλον (Barbieri

et al., 2019). Απαιτείται περαιτέρω μελέτη για τον προσδιορισμό των πηγών ρύπανσης, καθώς και των επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία και τα υδατικά συστήματα, που σχετίζονται με την έκθεση σε αυτές τις ενώσεις, συνυπάρχοντας με άλλες κατηγορίες χημικής ρύπανσης (Selwe et al., 2022).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι δεν έχουν διενεργηθεί έρευνες για τα παράνομα ναρκωτικά και τα υπολείμματά τους στα περιβαλλοντικά ύδατα της Νότιας Αφρικής, αν και έχουν ανιχνευθεί σε ακατέργαστα λύματα στη Νότια Αφρική (Archer et al., 2020) και στα υπόγεια ύδατα των υπόλοιπων χωρών παγκοσμίως (Jurado et al., 2012)

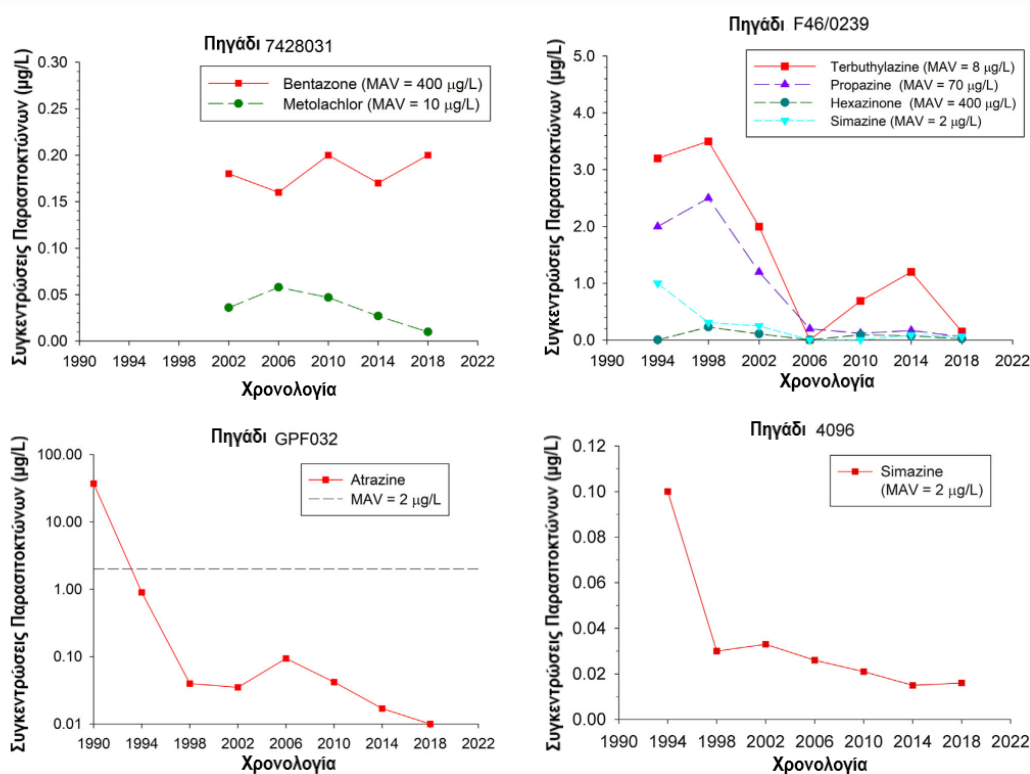
7.4 Νέα Ζηλανδία

Η δειγματοληψία για την όγδοη εθνική έρευνα για τα φυτοφάρμακα στα υπόγεια ύδατα διενεργήθηκε στα τέλη του 2018, μαζί με τη συμπερίληψη της γλυφοσάτης και την πρώτη εθνική έρευνα για τα ECs στα υπόγεια ύδατα. Η γλυφοσάτη (κοινή ονομασία Roundup) χρησιμοποιείται ευρέως στη Νέα Ζηλανδία και άλλες χώρες ως ζιζανιοκτόνο γενικής χρήσης. Ενώ η γλυφοσάτη και ο μεταβολίτης AMPA ανιχνεύονται συνήθως στα επιφανειακά ύδατα, διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι δεσμεύεται και αποικοδομείται εύκολα στο έδαφος και επομένως δεν αναμένεται να διαρρέει εύκολα στα υπόγεια ύδατα (Vereecken, 2005). Το 2017 η ανάλυση της γλυφοσάτης και της AMPA σε υπόγεια ύδατα από σαράντα πηγάδια στην περιοχή Waikato της Νέας Ζηλανδίας δεν ανίχνευσε καθόλου υπολείμματα γλυφοσάτης και μόνο μία μοναδική ανίχνευση AMPA σε μια συγκέντρωση 1,9 µg/L με όριο ανίχνευσης 1 µg/L και για τις δύο ενώσεις (Hadfield, 2017).

Υπήρξε σημαντική δημόσια ανησυχία σχετικά με την πιθανή έκπλυση και ρύπανση των υπόγειων υδάτων από τη γλυφοσάτη, η οποία οδήγησε στην συμπερίληψή της στην εν λόγω εθνική έρευνα για πρώτη φορά. Δεκατέσσερα περιφερειακά συμβούλια και ενιαίες αρχές με αρμοδιότητα την διαχείριση των υπόγειων υδάτων συμμετείχαν στην εθνική έρευνα του 2018 των υπόγειων υδάτων. Η δειγματοληψία σε 167 γεωτρήσεις πραγματοποιήθηκε από τον Σεπτέμβριο έως τον Δεκέμβριο του 2018 (από τα τέλη της άνοιξης έως το καλοκαίρι) με εξαίρεση την περιοχή Waikato (Close et al., 2021).

Αυτή η πρώτη εθνική συνδυασμένη έρευνα για τα φυτοφάρμακα και τους ECs σε υπόγεια ύδατα παρουσίασε χρήσιμα δεδομένα και συμπεράσματα. Η μελέτη αυτή αποδεικνύει ότι οι χαμηλές συγκεντρώσεις ECs εμφανίζονται ευρέως στα υπόγεια ύδατα της Νέας Ζηλανδίας. Συνολικά 227 EC ανιχνεύθηκαν σε 85 πηγάδια (70%) με όλες τις περιοχές που αναλύθηκαν τα δείγματα για ECs να έχουν τουλάχιστον τρία πηγάδια με περιεχόμενο ECs. Τα πιο συχνά EC που ανιχνεύθηκε ήταν η δισφαινόλη-A (BPA), με τις ενώσεις φίλτρων UV (OMC και BP3), ακολουθούμενες από τη σουκραλόζη. (Close et al., 2021).

Η μειωμένη συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στα υπόγεια ύδατα της Νέας Ζηλανδίας τα τελευταία 16 χρόνια σε σύγκριση με προηγούμενες έρευνες είναι σημαντική, καθώς η χρήση φυτοφαρμάκων έχει αυξηθεί τα τελευταία 25 χρόνια. Η μείωση της συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων στα υπόγεια ύδατα κατά την περίοδο αυτή αποδίδεται εν μέρει στην εφαρμογή ολοκληρωμένων στρατηγικών διαχείρισης φυτοφαρμάκων και ασθενειών στη γεωργία, τα κηπευτικά, την αμπελουργία και τους τομείς καλλιέργειας της Νέας Ζηλανδίας (Close et al., 2021).



Διαγράμματα 7,8,9,10: Χρονοσειρές για επιλεγμένα πηγάδια και φυτοφάρμακα (Close et al., 2021).

(MAV: Μέγιστη αποδεκτή τιμή)

7.5 Ινδία

Η περιοχή μελέτης για την έρευνα που πραγματοποιήθηκε το 2020 από τον Richards για τους αναδυόμενους ρύπους στα υπόγεια ύδατα της Ινδίας βρίσκεται στη Μέση Γαγγητική Πεδιάδα της Ινδίας. Οι θέσεις δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων επικεντρώθηκαν κοντά και γύρω από το αστικό κέντρο στην περιφέρεια Patna (Bihar) με επιπλέον περιορισμένες τοποθεσίες σε μια σχετικά αγροτική περιοχή στην περιφέρεια Ballia (Uttar Pradesh, κεντρική περιοχή) (Richards et al., 2021).

Εντοπίστηκαν συνολικά 73 ECs στα 51 υπόγεια ύδατα που μελετήθηκαν. Συγκεντρώσεις μεμονωμένων ενώσεων κυμαίνονταν κάτω από το όριο ταυτοποίησης έως τη μέγιστη τιμή των 1,2 mg/L (σουκραλόζη). Η συχνότητα ανίχνευσης στα υπόγεια ύδατα (F_{GW}) κυμάνθηκε από 2% έως 41% με την υψηλότερη συχνότητα στις ενώσεις:

σουκραλόζη, φλουκοναζόλη, diuron και καρβαμαζεπίνη. Εντός ενός μεμονωμένου δείγματος ανιχνεύθηκε ευρύ φάσμα ενώσεων (κυμαίνονταν από 0 έως 24 ενώσεις) που συνήθως αντικατοπτρίζουν μικτές συνεισφορές από ιατρικά/κτηνιατρικά, αγροχημικά, βιομηχανικά χημικά και ενώσεις του τρόπου ζωής. Η μέγιστη συγκέντρωση του αθροίσματος των EC ήταν 2,3 mg/L με τις ενώσεις τρόπου ζωής να είναι συνήθως μακράν οι μεγαλύτερες. Συγκεντρώσεις της καρβαμαζεπίνης, αν και δεν περιλαμβάνεται στις ουσίες που έχουν επισημανθεί, υπερβαίνει την δημοσιευμένη τιμή PNEC για την οικοτοξικότητα σε ορισμένα δείγματα και η συνολική PFAS ξεπέρασε σε ένα δείγμα τα επίπεδα συμβουλευτικής υγείας (Richards et al., 2021).

Η χωρική κατανομή των ECs στα υπόγεια ύδατα ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό. Η συνολική συγκέντρωση ECs και το βάθος συσχετίζονται σημαντικά και αντιστρόφως ανάλογα, αν και παρατηρούνται τοπικές αυξημένες συγκεντρώσεις σε μεγαλύτερα βάθη. Αυτό υποδηλώνει ότι τα υπόγεια ύδατα, ιδίως στην περιοχή Patna, είναι ευάλωτα στην επίδραση της επιφανειακής οργανικής ρύπανσης, ιδίως σε μικρά βάθη, καθώς και σε βαθύτερους υδροφορείς σε τοπικές περιοχές. Οι τοπικές επιδράσεις θα μπορούσαν εύλογα να σχετίζονται με την κατασκευή φρεατίων, την ετερογένεια του υδροφορέα ή την επιφανειακή απορρόφηση (Richards et al., 2021).

Η σχέση μεταξύ των ECs των υπόγειων υδάτων και της απόστασης από τον ποταμό Γάγγη είναι ανομοιογενής με τα ECs να φτάνουν γενικά σε μια απόσταση ~10 km από τον ποταμό, αν και βρέθηκαν επίσης αυξημένα ECs πολύ πιο μακριά από τον Γάγγη σε ορισμένα δείγματα. Αυτές οι σχέσεις υποδηλώνουν ότι ο κυρίαρχος έλεγχος της ροής είναι κατακόρυφος και όχι οριζόντιος (Richards et al., 2021).

8. Εγχώριες Περιπτώσεις – Περιπτώσεις στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, τα υπόγεια ύδατα συμβάλλουν στο 13,9% του συνόλου των ανανεώσιμων υδάτινων πόρων. Ειδικότερα, η χρήση των υπόγειων υδάτων αντιπροσωπεύει το 42% των συνολικών ζητούμενων υδραυλικών πόρων στην Ελλάδα συμπεριλαμβανομένου του 36% στη γεωργία, του 5% στη δημόσια παροχή και του 1% στην βιομηχανία ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις σχεδόν το 100% των αναγκών σε πόσιμο νερό καλύπτεται από τα υπόγεια ύδατα (Vryzas et al., 2012).



Εικόνα 4: Περιοχή μελέτης ενός διασυνοριακού υδροφορέα (μεταξύ Ελλάδας, Τουρκίας και Βουλγαρίας) και θέσεις δειγματοληψίας. Τα κεφαλαία γράμματα Α, Β και Γ αντιπροσωπεύουν τις πειραματικές γεωτρήσεις, τα πηγάδια πόσιμου νερού και τα αρδευτικά πηγάδια, αντίστοιχα. Η αρίθμηση προσδιορίζει τα χωριά που βρίσκονται κοντά στις θέσεις δειγματοληψίας (Vryzas et al., 2012).

Μια μελέτη για την εύρεση 147 επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε ρηχά και βαθιά δείγματα υπογείων υδάτων από διαφορετικούς υδροφορείς του Έβρου επικεντρώθηκε στη βορειοανατολική Ελλάδα, κοντά στα ελληνο-βουλγαροτουρκικά σύνορα στο ελληνικό τμήμα της λεκάνης του Έβρου (41°20'-41°40'N, 26°10'-26°37'E). Πρόκειται για μια περιοχή με έντονη γεωργική δραστηριότητα. Ολόκληρη σχεδόν η περιοχή δειγματοληψίας καλλιεργούνταν κυρίως με καλλιέργειες, όπως καλαμπόκι, ζαχαρότευτλα, βαμβάκι, ντομάτα, ηλίανθος και δημητριακά ενώ μόνο σε ένα μικρό τμήμα της περιοχής σπαράγγια (Vryzas et al., 2012).

Τριάντα επτά σημεία δειγματοληψίας (12 πηγάδια άρδευσης, 21 πηγάδια πόσιμου ύδατος και 4 αρτεσιανά πηγάδια) συμπεριλήφθηκαν στην πρώτη δειγματοληψία (μελέτη 2 ετών). Δεκαέξι ζιζανιοκτόνα και μεταβολίτες (alachlo, atrazine, ethofumesate, isopropalin, metolachlor, molinate, pendimethalin, prometryne, propanil, propazine, protham, simazine, terbacil, trifluralin, DEA, DIA), 11 εντομοκτόνα και μεταβολίτες (aldrin, azinphos methyl, chlorpyrifos methyl, dieldrin, HCH, malathion, phorate, pirimicarb, o,p'-DDE, p,p'-DDE, phorate sulfoxide), 3 μυκητοκτόνα (diphenylamine,

fenpropimorph, quintozene), 2 ακαρεοκτόνα (chloropropylate, dicofol) και καφεΐνη ανιχνεύθηκαν στα υπόγεια ύδατα της περιοχής που μελετήθηκε.

Στο 97% των πηγών τουλάχιστον ένας από τους στοχευόμενους ρύπους που εντοπίστηκαν ήταν η καφεΐνη που ανιχνεύθηκε τουλάχιστον μία φορά στο 89% των πηγαδιών και ακολούθησαν το metolachlor (63%), η ατραζίνη (61%), DEA (50%), alachlor (47%), DIA (34%), pendimethalin (21%), molinate (16%), trifluraline (11%) και propazine (8%). Ισοπροπαλίνη, prometryne, protham, chlorpyrifos ethyl, pirimicarb, o,p'-DDE και p,p'-DDE ανιχνεύθηκαν τουλάχιστον μία φορά στο 5% των φρεατίων, ενώ η διφαινυλαμίνη, το χλωροπροπυλικό άλας, η δικοφώλη, το fenpropimorph, το κιντοζένιο, ethofumesate, propanil, simazine, terbacil, aldrin, azinphos ethyl, dieldrin, HCH, malathion, phorate, phorate sulfoxide ήταν τουλάχιστον μία φορά στο 3% των φρεατίων. Η καφεΐνη έχει αναφερθεί ότι είναι μία από τις πιο άφθονες ενώσεις που ανιχνεύονται στα υπόγεια ύδατα των άλλων ευρωπαϊκών χωρών (Loos et al., 2010- Teijon et al., 2010- Stuart et al., 2012- Estévez et al., 2012- Lapworth et al., 2012).

Η μέγιστη συγκέντρωση καφεΐνης που ανιχνεύθηκε στην παρούσα μελέτη ήταν 2,54 µg/L και ήταν συγκρίσιμη με τις τιμές των προαναφερόμενων μελετών (0,189, 0,505, 4,50, 0,045 και 110 µg/L, αντίστοιχα) (Vryzas et al., 2012).

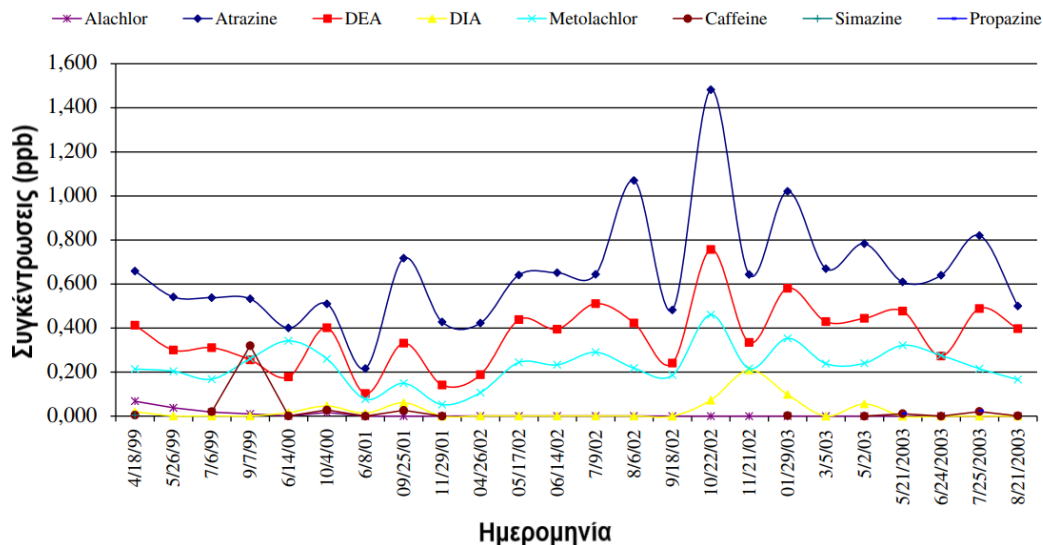
Τα αποτελέσματα της έρευνας των Parlakidis et al. (2022) συμφωνούν με εκείνα των Vryzas et al.(2012), που διεξήχθησαν στην ίδια περιοχή πριν από 15-19 χρόνια, οι οποίοι διαπίστωσαν παρόμοιες τιμές DAR λίγους μήνες μετά την εφαρμογή της ατραζίνης. Συνολικά, τα προϊόντα αποικοδόμησης της ατραζίνης παρουσίασαν υψηλότερες συγκεντρώσεις από ό,τι η μητρική ένωση. Όλα τα φυτοφάρμακα ανιχνεύθηκαν, τόσο σε ρηχά, όσο και σε βαθιά υπόγεια ύδατα (πειραματικές γεωτρήσεις, πηγάδια πόσιμου ή αρδευτικού νερού). Τα DIA και MET παρουσίασαν την υψηλότερη συχνότητα ανίχνευσης σε δείγματα νερού, ενώ τα TER και DIA παρουσίασαν τις υψηλότερες συχνότητες υπέρβασης του επιτρεπόμενου ορίου της ΕΕ. Σε πολυετή βάση τα εν λόγω ζιζανιοκτόνα χρησιμοποιήθηκαν σε ευαίσθητες σε ζιζάνια καλλιέργειες, όπως σιτάρι, τεύτλα, βαμβάκι, αραβόσιτος και ηλιάνθος.

Ο τύπος των καλλιεργειών που καλλιεργούνται σε μια περιοχή καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τα είδη των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιήθηκαν, τα οποία με τη σειρά τους επηρεάζουν τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων, που συνήθως βρίσκονται στα υπόγεια ύδατα της περιοχής μελέτης. Παρά το γεγονός ότι η γεωργική χρήση της ατραζίνης έχει απαγορευτεί στην Ελλάδα (για περισσότερο από πριν από 18 και πλέον χρόνια) υπολείμματα ατραζίνης και των μεταβολιτών της εξακολουθούν να ανιχνεύονται στα υπόγεια ύδατα της περιοχής, γεγονός που υποδηλώνει την υψηλή εμμονή τους στην κορεσμένη ζώνη. Επιπλέον, η ανίχνευση συγκεντρώσεων που υπερβαίνουν τα όρια της ΕΕ υποδηλώνει την παρουσία περιστασιακής ρύπανσης από σημειακές πηγές. Ωστόσο, οι διάχυτες πηγές δεν μπορούν να αποκλειστούν.

Η κατανάλωση πόσιμου νερού για τους κατοίκους της περιοχής είναι ασφαλής. Ωστόσο, οι τιμές της ατραζίνης υποδηλώνουν καρκινογόνο κίνδυνο. Υποθέτουμε ότι οι ρυθμιστικοί οργανισμοί της ΕΕ θα μπορούσαν να επωφεληθούν από τη σύνδεση των δεδομένων παρακολούθησης με πιθανολογικά ανθρώπινα μοντέλα προκειμένου να προτείνουν αποτελεσματικές μεθόδους διαχείρισης της ρύπανσης (Parlakidis et al., 2022).

Οι Nham et al. (2015) μελέτησαν τη συμπεριφορά μεταφοράς δεκαέξι οργανικών ιχνοστοιχείων ρύπων κατά την επεξεργασία του εδαφικού υδροφορέα. Οι 16 αυτές ουσίες περιλάμβαναν: ακτίνες Χ (iohexol, iomeprol, ioramidol, iopromide), αντιβιοτικά (σουλφαμεθοξαζόλη), αντισπασμωδικά (πριμιδόνη, καρβαμαζεπίνη, διαζεπάμη), ρυθμιστές λιπιδίων (κλοφιμπρικό οξύ, bezafibrate, gemfibrozil), αντιφλεγμονώδη φάρμακα (rhenazone, ναπροξένη, ιβουπροφαίνη, δικλοφενάκη) και αντιισταμινικά (σετιριζίνη), τα οποία έχουν ανιχνευθεί σε δευτεροβάθμια επεξεργασμένα λύματα (STE) από την μονάδα επεξεργασίας λυμάτων (WWTP) της Θεσσαλονίκης.

Συνοπτικά αποτελέσματα των συνολικών συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων που ανιχνεύθηκαν σε 233 δείγματα από 11 πηγάδια της κοιλάδας του Άρδα για ερευνητικό σκοπό κατά τη διάρκεια της 5ετούς (1999-2003) μελέτης παρακολούθησης παρουσιάζονται στο διάγραμμα 1. Η ατραζίνη, το metolachlor, το alachlor, το DEA, το DIA και η καφεΐνη ανιχνεύονταν συνεχώς σε όλα τα πηγάδια από την κοιλάδα του Άρδα. Chlorpyrifos ethyl, molinate, pendimethalin, phorate, phorate sulfoxide, prometryne, propanil, propazine, simazine, trifluralin και protham ανιχνεύθηκαν επίσης σποραδικά. Atrazine, metolachlor και DEA ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα από 7 και 5 πηγάδια αντίστοιχα. Επιπλέον, η ατραζίνη, το DEA και το metolachlor υπερέβησαν το όριο των 0,1 µg/L, στο 42%, 35% και 19% του συνολικού αριθμού των δειγμάτων για κάθε ένωση αντίστοιχα. Η συγκέντρωση ήταν 0,01-1,48 µg/L για την ατραζίνη, 0,01-0,76 µg/L για το DEA και 0,01-1,54 µg/L για το metolachlor (Vryzas et al., 2012).



Διάγραμμα 11 : Χρονική κατανομή των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στο πόσιμο πηγάδι της κοιλάδας του Άρδα (Vryzas et al., 2012).

9. Κίνδυνοι και Επιπτώσεις στην Υγεία

Τα μολυσμένα υπόγεια ύδατα οδηγούν σε σοβαρές συνέπειες για τη δημόσια υγεία σε ανθρώπους και υδρόβια ζώα. Οι *In situ* και *ex situ* αποκαταστάσεις είναι διαθέσιμες τεχνολογίες για την εξάλειψη του κινδύνου που έχουν οι ECs για την ανθρώπινη υγεία και το οικοσύστημα στο σύνολό τους αλλά θα πρέπει να διεξαχθεί περισσότερη έρευνα, για να διαπιστωθούν οι οικοτοξικολογικές επιπτώσεις που είναι γενικά απρόβλεπτες λόγω των μικτής χημικής φύσης των ECs (Pradhan et al., 2023a).

Γενικότερα, μια ουσία ελέγχεται, όταν αποδεικνύεται κίνδυνος για την υγεία. Για παράδειγμα, μια ουσία (όπως η ατραζίνη) ελέγχεται, μόλις αποδειχθεί ότι προκαλεί προβλήματα υγείας. Στην προκειμένη περίπτωση, προκαλεί προβλήματα στο καρδιαγγειακό και αναπαραγωγικό σύστημα. Επομένως, οι νόμοι στις Ηνωμένες Πολιτείες (0,003 mg/L) και στον Καναδά (0,005 mg/L) περιορίζουν αυστηρώς τη συγκέντρωσή της στο πόσιμο νερό (Vélez et al., 2019).

Η οιστρόνη, η 17-β οιστραδιόλη και η 17-α αιθυλενοιστραδιόλη είναι οι φαρμακευτικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των γεννήσεων και μπορούν να προκαλέσουν αλλαγή φύλου, όπως η θηλυκοποίηση των αρσενικών ψαριών (Gogoi et al., 2018- Li, 2014). Τα νεφρά και τα βράγχια των ψαριών μπορούν να επηρεαστούν από τα NSAIDs, όπως παρατηρήθηκε στην περίπτωση της θεραπείας με δικλοφενάκη σε ψάρια καφέ πέστροφας (Hoeger et al., 2005).

Η λοίμωξη του ουροποιητικού συστήματος μπορεί να συμβεί λόγω της ανθεκτικότητας στις καρβαπενέμες, ενώ συμπτώματα όπως η διάρροια και δυσεντερία εμφανίζονται λόγω ανθεκτικότητας στην σιπροφλοξασίνη (Sanganyado and Gwenzi, 2019; World Health Organization, 2018).

Οι PFAS μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο και πολλές άλλες παθοφυσιολογικές καταστάσεις, όπως η αναπτυξιακή καθυστέρηση του αναπαραγωγικού οργάνου, ενδομητρίωση, στειρότητα, ανοσοτοξικότητα, βιοσυσσώρευση, ασθένειες με βάση το έλκος, ανωμαλία του θυρεοειδούς και κολίτιδα.

Η συγκέντρωση ίση με 5 mg/L φωσφορικών στο πόσιμο νερό είναι το επιτρεπτό όριο σύμφωνα με την EPA λόγω των πολλαπλών κινδύνων που προκαλεί η κατανάλωση τους ή η συχνή έκθεση του ανθρώπου και των ζώων σε αυτά. Η υπερβολική πρόσληψη φωσφορικών μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ισορροπία των μικροθρεπτικών συστατικών στον άνθρωπο και συνήθως σχετίζεται με νεφροπάθεια και καρδιαγγειακή υγεία (Pradhan et al., 2023a).

Η συνεχής χρήση των υπόγειων υδάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε φθόριο (>1,5 mg/L) οδηγεί σε φθορίαση. Η φθορίαση μπορεί να είναι σκελετικού, οδοντικού και μη σκελετικού τύπου. Η μη σκελετική φθορίαση έχει ως αποτέλεσμα κακές επιπτώσεις στους σκελετικούς μύες, στο γαστρεντερικό σύστημα, στα ερυθροκύτταρα, στους συνδέσμους ή συνδυασμένες επιπτώσεις σε όλα τα αναφερόμενα όργανα και συστήματα οργάνων (Guissouma et al., 2017a; Yadav et al., 2018)

Οι Vorland et al. (2017) παρατήρησαν ότι η συνεχής χρήση των υπόγειων υδάτων πέραν του επιτρεπόμενου ορίου προκάλεσε βλάβες στα νεφρά και οστεοπόρωση.

Η μακροχρόνια έκθεση σε υψηλές δόσεις φυτοφαρμάκων μπορεί να προκαλέσει καρκίνο, γενετικές ανωμαλίες και βλάβες στο νευρικό σύστημα. Οι βλαβερές επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων είναι η συστηματική δηλητηρίαση, ο ερεθισμός του δέρματος και των ματιών, η ζάλη, οι πονοκέφαλοι, η ναυτία, ο έμετος, η κόπωση και ο κοιλιακός πόνος (Pradhan et al., 2023a).

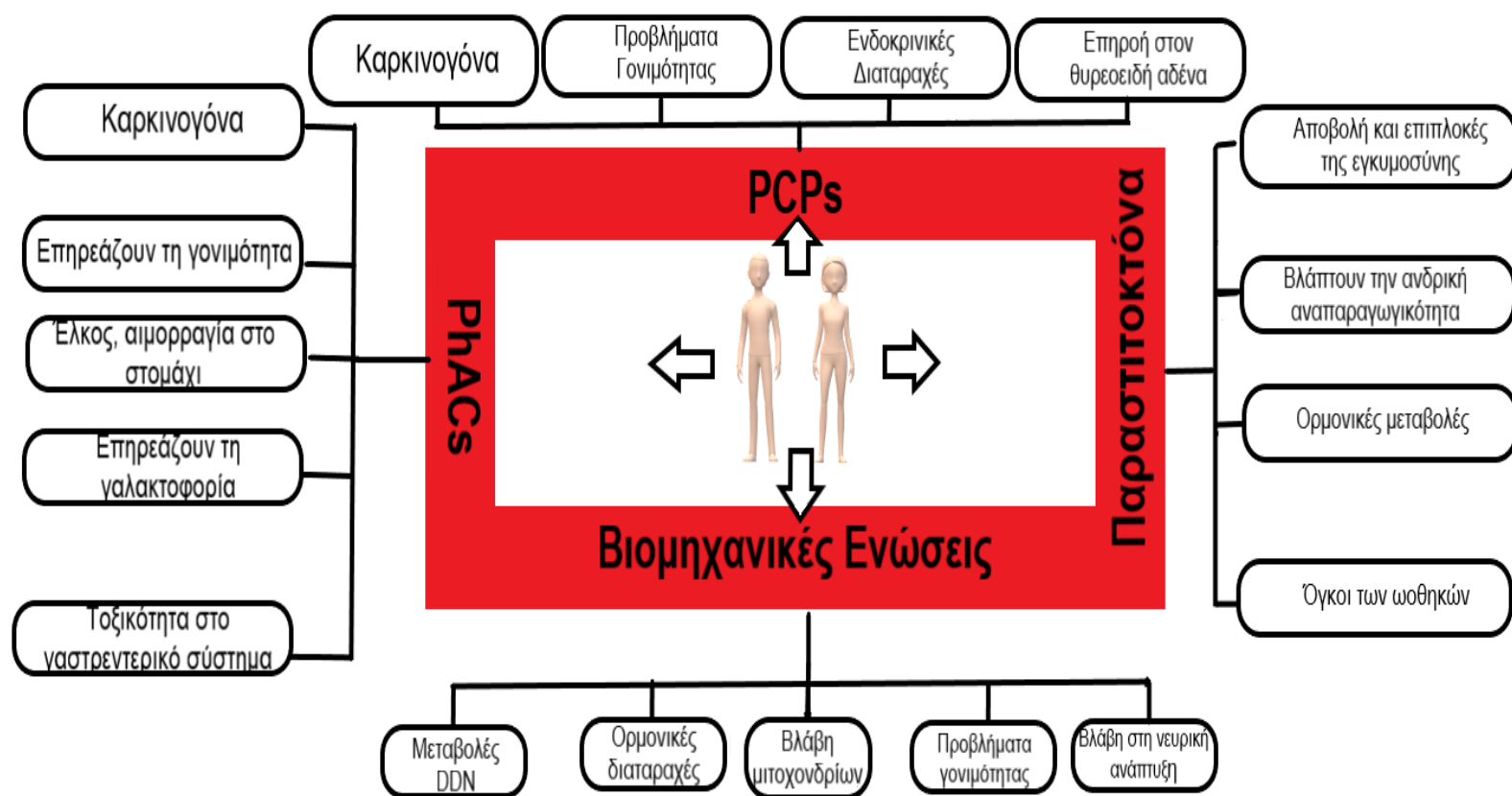
Τα φαρμακευτικά προϊόντα είναι αδύνατο να διαλυθούν σε μεγάλο βαθμό σε υδατικό διάλυμα, δεδομένου ότι είναι υδατοδιαλυτά. Επειδή τα φαρμακευτικά προϊόντα έχουν σχεδιαστεί για να επιτελούν διάφορες φυσιολογικές και βιοχημικές λειτουργίες, μπορούν να διαπερνούν τους βιολογικούς φραγμούς και να παραμένουν σταθερά στο ανθρώπινο σώμα. Η ικανότητα των φαρμακολογικά δραστικών ενώσεων να συσσωρεύονται και να έχουν επιβλαβείς επιδράσεις σε είδη άλλα από εκείνα που προορίζονται για χρήση εγείρει σοβαρές ανησυχίες. Οι ουσίες αυτές βλάπτουν τη φυσιολογία των ζώων που εκτίθενται σε αυτές (Roberts et al., 2016).

Οι βιολογικοί οργανισμοί μπορούν να απορροφήσουν τα φυτοφάρμακα με διάφορους τρόπους, επειδή είναι κατά κανόνα ιδιαίτερα διαλυτά (Roberts et al., 2016; Timchalk, 2006). Έχει ήδη αναφερθεί από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ σε ένα έγγραφο ότι ορισμένες από αυτές τις χημικές ουσίες έχουν τη δυνατότητα να δρουν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες μεταβάλλοντας επίπεδα ορμονών (Ji et al., 2008; Timchalk, 2006).

Αρκετές μελέτες που επενδύουν στις χρόνιες επιπτώσεις των ενώσεων ECs έχουν αποκαλύψει σημαντικές συνέπειες. Για παράδειγμα, το θηλυκό *Danio rerio* (ψάρι γλυκού νερού) εκτέθηκε σε ένα φαρμακευτικό "κοκτέιλ" (καρβαμαζεπίνη, ακεταμινοφαίνη, γεμφιβροζίλη και βενλαφαξίνη) μαζί με τα απόβλητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Αυτά κατέδειξαν σημαντική μείωση στην ανάπτυξη των εμβρύων σε διάστημα έξι εβδομάδων (Galus et al., 2013).

Σύμφωνα με τους Buzea et al. (2007) οι βλαβερές συνέπειες των νανοσωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία καθορίζονται από διάφορους παράγοντες, όπως η προϋπάρχουσα ασθένεια και η κληρονομικότητα, το μέγεθος, το σχήμα, η έκθεση και η χημεία, τα ηλεκτρομαγνητικά χαρακτηριστικά και η κατάσταση συσσωμάτωσης των NPs. Πρόσφατες επιδημιολογικές έρευνες έχουν δείξει μια ισχυρή σχέση μεταξύ αναπνευστικών και καρδιαγγειακών διαταραχών, επίπεδα σωματιδιακής ατμοσφαιρικής ρύπανσης, καρκίνους και θάνατο. Αρκετά νανοϋλικά μπορούν να παράξουν αντιδραστικά είδη οξυγόνου και κυτταροτοξικότητας. Μπορούν επίσης να διαπεράσουν τις κυτταρικές μεμβράνες και τα βιολογικά εμπόδια, όπως είναι οι αιματοεγκεφαλικοί φραγμοί (Foley et al., 2002; Kashiwada, 2006; Kim et al., 2005; Xia et al., 2006).

Τα μικροπλαστικά μπορούν επίσης να μπλοκάρουν τον πεπτικό σωλήνα των θαλάσσιων ζώων, όπως η σουκραλόζη. Μπορεί να είναι τοξικά για τα ψάρια και τα υδρόβια ζώα (Tadda et al., 2021).



Διάγραμμα 12: Βασικές επιπτώσεις και βλαβερές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία των αναδυόμενων ρυπαντών.

Τα αντιβιοτικά και οι ενδοκρινικοί διαταράκτες προκαλούν ιδιαίτερη ανησυχία, διότι τα πρώτα σχετίζονται με τη βακτηριακή αντοχή και τα δεύτερα μπορούν να τροποποιήσουν τις βιοχημικές οδούς στο σώμα. Τα αντιβιοτικά μπορούν να προκαλέσουν βακτηριακή αντοχή μέσω της συνεχούς έκθεσης ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Hernández et al., 2007).

Οι ενδοκρινικοί διαταράκτες μπορούν επίσης να επηρεάσουν το ενδοκρινικό σύστημα και να διαταράξουν τη φυσιολογική λειτουργία των ορμονών, μπλοκάροντας ή διαταράσσουν το ρόλο των ορμονών που επηρεάζουν την υγεία των ανθρώπινων και ζωικών ειδών. Ενδοκρινικοί διαταράκτες μπορούν επίσης να παρεμβαίνουν στις φυσικές ορμόνες ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Παραδείγματα ενδοκρινικών διαταρακτών είναι ορισμένα φυτοφάρμακα, στεροειδείς ορμόνες, πλαστικοποιητές και φαρμακευτικά προϊόντα (Vélez et al., 2019)

Διαφορετικές μελέτες έχουν διαπιστώσει ότι οι ενδοκρινικοί διαταράκτες μπορούν να επηρεάσουν τα αναπαραγωγικά συστήματα, τον προστάτη, τον μαστό, τους πνεύμονες, το ήπαρ, τον θυρεοειδή, τον μεταβολισμό και να προκαλέσουν παχυσαρκία. Τα τοξικολογικά στοιχεία δείχνουν ότι οι ενδοκρινικοί διαταράκτες μπορεί να αυξήσουν τον κίνδυνο καρκίνου, ιδίως τον καρκίνο του μαστού. Έτσι, απαιτούνται μελέτες για τη διερεύνηση του τρόπου με τον οποίο οι ενδοκρινικοί διαταράκτες επηρεάζουν τον άνθρωπο με έμφαση στην ανάπτυξη του παιδιού κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης ή της παιδικής ηλικίας εκτός από τον αντίκτυπο στην πανίδα. Μια άλλη επίδραση των ενδοκρινικών διαταρακτών είναι η εμφάνιση αλλαγών στα σεξουαλικά

χαρακτηριστικά των ψαριών, επειδή οι αρσενικοί αναπαραγωγικοί ιστοί παρουσιάζουν μορφολογικές αλλαγές που σχετίζονται με τη θηλυκοποίηση. Οι αλλαγές αυτές έχουν διαπιστωθεί σε ψάρια του γλυκού νερού σε όλο τον κόσμο (Vélez et al., 2019).

Ανθρώπινη έκθεση σε χημικές ουσίες, που προκαλούν ενδοκρινικές διαταραχές (EDCs), συμβαίνει κυρίως από την κατάποση τροφίμων και ποτών που έχουν μολυνθεί από μικρόβια, το έδαφος, το νερό, τα φυτά και τα ζώα. Αυτό μπορεί κατά συνέπεια να εκδηλωθεί ως βιομεγέθυνση και βιοσυσσώρευση, ιδίως για τα είδη που βρίσκονται στο ανώτατο επίπεδο της τροφικής αλυσίδας (Kumar et al., 2022a).

10. Μέτρα Αντιμετώπισης

Είναι ζωτικής σημασίας για την προστασία του περιβάλλοντος και της υγείας να υπάρχει ρύθμιση για τους ECs προκειμένου να παρακολουθούνται και να μετριάζονται οι δυσμενείς επιπτώσεις τους. Λόγω του γεγονότος ότι οι συνήθεις διαδικασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δεν εξαλείφουν πλήρως τα ECs, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνολογίες για την εξάλειψη των ECs τις τελευταίες δεκαετίες συμπεριλαμβανομένων φυσικών, χημικών και βιολογικών μεθόδων (Kumar et al., 2022a).

10.1 Τεχνολογίες Βιολογικής Επεξεργασίας

Οι αερόβιες διεργασίες και οι αναερόβιες διεργασίες είναι οι δύο κατηγορίες διαθέσιμων τεχνολογιών βιολογικής επεξεργασίας. Οι βιοαντιδραστήρες μεμβράνης και ένας αντιδραστήρας διαδοχικής δέσμης είναι από τις μεθόδους αποτελεσματικών αερόβιων επεξεργασιών. Οι αναερόβιες τεχνολογίες περιλαμβάνουν τους αντιδραστήρες αναερόβιας ιλύος και τους αναερόβιους αντιδραστήρες μεμβράνης, οι οποίες είναι και οι δύο περιβαλλοντικά φιλικόι προς το περιβάλλον.

Εδώ και δεκαετίες τα φίλτρα βιοδιύλισης χρησιμοποιούνται στα υγρά απόβλητα εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων (WWTPs) για την απολύμανση παθογόνων μικροοργανισμών, για τον έλεγχο της δυσοσμίας και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Όμως, όπως έχουμε προαναφέρει, η χρήση τους για την απομάκρυνση των ECs δεν έχει ακόμη επιτύχει ευρεία αναγνώριση. Ενώ οι κλίνες φίλτρων με σταγονόμετρο απομακρύνουν αποτελεσματικά τους οργανικούς μικρορυπαντές, η επεξεργασία με ενεργή ιλύ είναι ίσως πιο αποτελεσματική. Ένα παράδειγμα είναι ότι οι κλίνες φίλτρων τρικλίσματος σε μια WWTP οδήγησε σε μέση απόδοση απομάκρυνσης μικρότερη από 70% και για τα 55 PPCPs που ερευνήθηκαν. Οι μισοί από αυτούς δηλαδή δεν απομακρύνθηκαν. Αντίθετα, η επεξεργασία με ενεργή ιλύ οδήγησε σε μέσο όρο απομάκρυνσης άνω του 85% και για τις 55 PPCPs που μελετήθηκαν. Αντίθετα, η επεξεργασία με την χρήση ενεργούς ιλύος είχε ποσοστό απομάκρυνσης άνω του 85% και για τις 55 PPCPs που μελετήθηκαν (Kasprzyk-Hordern et al., 2009) (Zuranc et al., 2013).

Έχει αναγνωριστεί ολοένα και περισσότερο η ικανότητα των βιολογικών διεργασιών να απομακρύνουν τους μικρορυπαντές μέσω της βιοαποδόμησης (Lin et al., 2021a) (Tran et al., 2021). Βιοαντιδραστήρες αναερόβιων/ανοξικών/αερόβιων μεμβρανών απομάκρυναν ορισμένους αναδυόμενους ρύπους (ECs), όπως προϊόντα προσωπικής φροντίδας (PPCPs) και φαρμακευτικά προϊόντα (Nguyen et al., 2020). Με μεταβλητές εισροής (που κυμαίνονταν από ng/λίτρο έως mg/λίτρο) οι μέθοδοι αυτοί απομάκρυναν περίπου το 70% των ECs που αποτελούσαν στόχο (Xue et al., 2010). Η βιοαποικοδόμηση παρεμποδίζεται στην περίπτωση ορισμένων ECs που είναι επικίνδυνα και ανθεκτικά στην μικροβιακή ανάπτυξη. Όταν ένα υπόστρωμα ανάπτυξης είναι απαραίτητο για την υποστήριξη μικροβιακής ανάπτυξης για τη βιοαποικοδόμηση, χρησιμοποιείται ο κομεταβολισμός (Tran et al., 2013).

Για ένα ευρύ φάσμα ECs, οι υφιστάμενες διεργασίες απονιτροποίησης και νιτροποίησης έχουν χαμηλή απόδοση απομάκρυνσης. Παρόλα αυτά, μπορούν να συνδυαστούν με MBR και άλλες διεργασίες, για να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης (Afroz and Akhtar, 2021; Ahmed et al., 2017, 2021; Oller et al., 2011). Σε συγκέντρωση g/λίτρο εισροής, η απονιτροποίηση μπορεί να απομακρύνει ECs [όπως οιστρόνη (E1), 17-αιθινυλοιστραδιόλη (EE2), 17-οιστραδιόλη (E2), οιστριόλη (E3), δισφαινόλη A, 4-σαρτ-βουτυλο-φαινόλη και 4-tert-οκτυλοφαινόλη, καθώς και PPCPs, συμπεριλαμβανομένων της βενζοφαινόνης, της γαλαξολίδης, της οξυβένζης, του σαλικυλικού οξέος] (Phan et al., 2014). Χρησιμοποιείται συνηθέστερα μετά τον οξονισμό για την απομάκρυνση των ρύπων. Ωστόσο, επειδή είναι εξαιρετικό στην απομάκρυνση του αζώτου και του οργανικού άνθρακα από τα υδάτινα ρεύματα, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως μέρος μιας διαδικασίας τριτοβάθμιας επεξεργασίας (Gerrity et al., 2011).

Η μέθοδος με τον βιολογικό ενεργό άνθρακα παρουσίασε χαμηλότερη αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση ορισμένων ECs, (π.χ. οκτυλοφαινόλη και δισφαινόλη A) σύμφωνα με τους Gerrity et al. (Gerrity et al., 2011; Kalkan et al., 2011). Η τεχνική της ενεργού ιλύος είναι επίσης αρκετά αποτελεσματική σε απομάκρυνση των ECs με το ποσοστό απομάκρυνσης να κυμαίνεται από 75 έως 100% (Kumar et al., 2022a).

Για την αποτελεσματική διάσπαση μιας ποικιλίας οργανικών ρύπων έχουν χρησιμοποιηθεί ενζυμικά συστήματα που μπορούν να οξειδωθούν και να αποικοδομηθούν σε μικρότερα ενδιάμεσα προϊόντα. Οι επεξεργασίες με βάση τα ένζυμα έχουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως η λειτουργία τόσο σε υψηλά όσο και σε χαμηλά επίπεδα ρύπανσης, η χαμηλή εισροή ενέργειας, η μικρότερη παραγωγή ιλύος και πολλά άλλα. Μπορούν επίσης να επεξεργαστούν ένα ευρύ φάσμα ρύπων (Morsi et al., 2020; Unuofin et al., 2019). Η λακκάση και οι υπεροξειδάσες είναι δύο ένζυμα που χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιοεξυγίανση μολυσμένων λυμάτων (Zdarta et al., 2019, 2018). Τα ένζυμα αυτά επιταχύνουν την οξειδωτική-αναγωγική βιοαποικοδόμηση διαφόρων ρυπαντών (π.χ. των φαινολών, των κρεσολών, ζιζανιοκτόνων, χλωριωμένων φαινολών, φυτοφαρμάκων, συνθετικών υφαντικών βαφών, διοξίνων, φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας (PPCP) (Kumar et al., 2022a). Για παράδειγμα, η έρευνα που διεξήχθη από Morsi et al., 2020 απέδειξε την ικανότητα της λακκάσης να διασπά αποτελεσματικά διάφορα οιστρογόνα όπως η 17β -οιστραδιόλη (E2), η οιστρόνη (E1) και η 17α -αιθινυλοιστραδιόλη (EE2) σε προϊόντα που έχουν χαμηλότερες ή καθόλου οιστρογονικές δραστηριότητες.

Οι υπεροξειδάσες είναι αντιοξειδωτικές πρωτεΐνες και απαντώνται σε φυτά, μύκητες, βακτήρια και ζώα. Καταλύουν την οξείδωση διαφόρων χημικών υποστρωμάτων χρησιμοποιώντας H_2O_2 ή οργανικά υδροϋπεροξειδία ως συνυποστρώματα (Battistuzzi et al., 2010). Αρκετές μελέτες έχουν καταδείξει το δυναμικό των υπεροξειδασών για τη βιολογική αποκατάσταση πολλών αναδυόμενων ρύπων. Οι HRP, CPO, MnP και SBP είναι οι σημαντικότερες υπεροξειδάσες που χρησιμοποιούνται συχνότερα για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων (Morsi et al., 2020).

Μικροοργανισμοί (βακτήρια, φύκια και μύκητες) που χρησιμοποιούνται σε βιολογικές επεξεργασίες υγρών αποβλήτων μπορούν να μιμηθούν την ικανότητα των φυσικών

οικοσυστημάτων να μειώνουν τους ρύπους στο νερό οικονομικά και δικαιολογημένα. Μια ποικιλία φαρμάκων, όπως οι φαρμακευτικοί β-αναστολείς (στοταλόλη, προπρανολόλη, και ατενδόλη), αντικαρκινικά και γαστροοισοφαγικά φάρμακα (φαμοτιδίνη, κριμετιδίνη, σιταλοπράμη, ακριδόνη-ανδρανιτιδίνη), αντιφλεγμονώδη φάρμακα (ακεταμινοφαίνη, συμπεριλαμβανομένης της διεγερτικής βουταλβιτάλης), και αντιβιοτικά (σουλφαθαζόλη, σουλφαμεθαζίμη, σουλφαπυριδίνη, αζιθρομυκίνη και ερυθρομυκίνη) θα μπορούσαν να εξαλειφθούν κατά 100% μέσω μυκητογεννητριών. Όταν χρησιμοποιούνται σε μια διαδικασία επεξεργασίας λίμνης στίλβωσης με βάση τα φύκια σε ένα επίπεδο συγκέντρωσης 1 g/λίτρο, οι περιβαλλοντικοί ρύποι, όπως οι E1, E2 και EE2, μπορούν να απομακρυνθούν κατά περισσότερο από 95% (Matamoros et al., 2015).

Μέθοδος απομάκρυνσης	Ρύπος	Ποσοστό(%)
Διαδικασία ενεργοποιημένης ιλύος	Τρικλοζάνη	94
	Καφεΐνη	79
	Γαλαξολίδη	98
	Σιπροφλοξασίνη	83
	Τετρακυκλίνη	66-90
Αντιδραστήρες βιομεμβράνης κινούμενης κλίνης 3 σταδίων	Ιβουπροφαίνη	>90
	Ακετυλοσουλφαδιαζίνη	>90
	Προπρανολόλη	>90
Αντιδραστήρας βιοφίλμ	Δικλοφενάκη	41
	Προπρανολόλη	94
	Ιοπρομίδη	58
	Ιωεξόλη	57
	Iomepro	85
Μεικτό υγρό-ενεργοποιημένη ιλύς	Ακεταμινοφαίνη	90
	Καφεΐνη	90
	Καρβαμαζεπίνη	90
	Digoxigenin	95
Βιοαντιδραστήρας με μεμβράνες (MBR)	Στεροειδή	80
	Ναπροξένη	86-89
	Οκτυλοφαινόλη	70,2
	Δικλοφενάκη	49
	Αζιθρομυκίνη	74
	Σουλφαμεθοξαζόλη	97
	Σιπροφλοξασίνη	76
	Κεφτριαξόνη	47
	Κεφοπεραζόνη	79
	Τρικλοζάνη	90
	Androstenedium	99
MBR με βυθισμένη μεμβράνη υπερδιήθησης κοίλων ινών	Δικλοφενάκη	80
	Μετοπρολόλη	90
	Κλαριθρομυκίνη	100
	Ερυθρομυκίνη	100
	Ατενολόλη	100

	Κωδεΐνη	100
Νιτροποίηση και απονιτροποίηση	Ακεταμινοφαΐνη	99
	Ναπροξένη	60
	Καφεΐνη	94
	Ατραζίνη	8-32
	Πενταχλωροφαινόλη	99-98
Επεξεργασία με τη χρήση μικροοργανισμών	Δισφαινόλη Α	85
	Διαζινόνη	63
	Δικλοφενάκη	60
	Σουλφαμεθαζίνη	91
	Υδροκιναμωμικό οξύ	99
	Υδροχλωροθειαζίδη	83

Πίνακας 10: Ποσοστά αποδοτικότητας απομάκρυνσης των ECs μέσω βιολογικών επεξεργασιών

10.2 Τεχνολογίες Φυσικοχημικής επεξεργασίας

10.2.1 Συγκόλληση-κροκίδωση

Η πήξη είναι μια χημική αλλαγή στα κolloειδή σωματίδια που προκαλεί τα μόρια να συσσωρεύονται και να καθιζάνουν με την πάροδο του χρόνου. Όταν χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό πήξη-κροκίδωση με το φιλτράρισμα άμμου, οι Huerta-Fontela et al., 2011 ανακάλυψαν ότι το θειικό αργίλιο ($Al_2SO_4)_3$ ήταν αποτελεσματικό στην απομάκρυνση φαρμάκων, όπως η υδροχλωροθειαζίδη, η βαρφαρίνη και βηταξολόλη (με αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης 80%). Προϊόντα προσωπικής φροντίδας ανακαλύφθηκαν ότι απομακρύνονται σε υψηλότερες ποσότητες από τα νοσοκομειακά λύματα, ιδίως η σελεστολίδη, η γαλαξολίδη και η tonalide με σημαντικά ποσοστά απομάκρυνσης 83%, 79% και 78%.

Η χημική επεξεργασία, όπως η πήξη, η κροκίδωση ή η αποσκλήρυνση με ασβέστη, αποδείχθηκε αναποτελεσματική για την απομάκρυνση των PPCPs με τις ενώσεις που δοκιμάστηκαν (carbadox, sulfadimethoxine και τριμεθοπρίμη) (Adams et al., 2002).

10.2.2 Προσρόφηση ενεργού άνθρακα

Είναι δυνατή η εξάλειψη αρκετών υδρόφοβων φαρμάκων και PCPs χρησιμοποιώντας την προσρόφηση ενεργού άνθρακα ως μέσο προσρόφησης. Ένα σύστημα προσρόφησης ενεργού άνθρακα είναι χρήσιμο, διότι μπορεί να εξαλείψει τα περισσότερα οργανικά μόρια λόγω των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεών του, ιδίως μη πολικές χημικές ουσίες (ενώσεις με $Kow > 2$) (Kumar et al., 2022a). Ο Schäfer et al., 2011 δήλωσε ότι αρκετές μελέτες έχουν βρει ότι ο ενεργός άνθρακας σε σκόνη (PAC) έχει τη δυνατότητα να απομακρύνει EC έως και 90%, ενώ οι Snyder et al., 2006 διερεύνησαν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης του ενεργού άνθρακα σε σκόνη (PAC) σε συγκέντρωση 5 mg/λίτρο και χρόνο επαφής 5 ωρών για 66 φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής φροντίδας προϊόντα (PPCPs), διαπιστώνοντας ότι μόνο εννέα από αυτά απομακρύνθηκαν με λιγότερο από 50%.

10.2.3 Συμβατικές διαδικασίες οξείδωσης

Οι αντιδράσεις οξείδωσης έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως για την ενίσχυση της επεξεργασίας των ECs και όχι για την αντικατάσταση των συμβατικών συστημάτων. Η οξείδωση είναι μια αποτελεσματική διαδικασία απομάκρυνσης των ECs, ιδίως με τη χρήση χλωρίου ή όζοντος. Επίσης, αποδομεί αποτελεσματικά τα PPCPs, που υπάρχουν σε χαμηλό διαλυμένο οργανικό άνθρακα (DOC), επειδή η εφαρμογή της διαδικασίας οζονισμού έχει ισχυρό αντίκτυπο στο DOC (Huber et al., 2005). Ορισμένοι ECs μπορούν να εξαλειφθούν ταχύτερα με την αύξηση της δόσολογίας του χλωρίου, την παράταση της επαφής ή την αλλαγή του pH του διαλύματος (Noutsopoulos et al., 2015). Το όζον οξειδώνει τα υποστρώματα είτε άμεσα είτε έμμεσα με την παραγωγή ριζών υδροξυλίου, οι οποίες αντιδρούν με άλλες ουσίες και παράγουν περαιτέρω οξείδωση (Bolong et al., 2009). Σε σύγκριση με μια κανονική μονάδα επεξεργασίας λυμάτων, η κατανάλωση ενέργειας ενός συστήματος επεξεργασίας με όζον μπορεί να αυξηθεί κατά 40-50% (Ahmed et al., 2017). Οι ερευνητές έχουν ανακαλύψει ότι η διαδικασία του οζονισμού μπορεί να απομακρύνει όλες τις μορφές περιβαλλοντικών ρύπων κατά 90-100%, και η προσέγγιση αυτή έχει αποδειχθεί ότι είναι πιο επωφελής σε ένα ευρύ φάσμα περιπτώσεων ρύπανσης από ECs.

Επιπλέον, κατά την εξάλειψη των ECs (όπως η 2-φαινοξυαιθανόλη, το σαλικυλικό μεθύλιο και η υδροχλωρική αμιτριπυλίνη), παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός αντίδρασης της μεθόδου χλωρίωσης ήταν τρεις τάξεις μικρότερος από τον ρυθμό αντίδρασης της διαδικασίας οζονισμού (Real et al., 2015). Όσον αφορά την εξάλειψη των ECs (5-10 $\mu\text{g/liter}$) και των φυτοφαρμάκων (80%-100%), η φωτολυτική διαδικασία είναι αρκετά αποτελεσματική (Liu et al., 2009; Nguyen et al., 2013). Με αυτήν είναι δυνατή η πλήρης απομάκρυνση ορισμένων φαρμάκων, (όπως τα κετοπροφαίνη, τετρακυκλίνη, ιωπαμιδόλη, δικλοφενάκη, οξυτετρακυκλίνη) και η διαδικασία του μεφαναμικού οξέος. Σύμφωνα με τους Ahmed et al., 2017, όταν οι συγκεντρώσεις των ECs ήταν mg/lίτρο , η διαδικασία UV φωτόλυσης/ H_2O_2 μπορεί να εξαλείψει επιτυχώς τα περισσότερα ECs έως και 100 %. Ορισμένα ECs, όπως η λινκομυκίνη και η δικλοφενάκη, αποτελούν εξαιρέσεις, καθώς μπορούν να απομακρυνθούν κατά 80% περίπου.

10.2.4 Σύνθετες διεργασίες οξείδωσης

Οι Ikehata et al., 2006, 2008 μελέτησαν ότι σε προχωρημένες διεργασίες οξείδωσης (AOP), ο σχηματισμός ελεύθερων ριζών, ιδίως ριζών υδροξυλίου, επιτρέπει στους ρύπους να μετατραπούν σε λιγότερο επικίνδυνες και πιο βιοδιασπώμενες ενώσεις. Σύνθετες διεργασίες οξείδωσης (AOP) μετατρέπουν τους ρύπους σε λιγότερο επιβλαβείς και περισσότερο βιοδιασπώμενες ενώσεις. Οι AOP είναι εξαιρετικά αποτελεσματικές τεχνικές για τα ύδατα (Klavarioti et al., 2009) (Malato et al., 2009). Η φωτοκατάλυση, επίσης γνωστή ως επιταχυνόμενη οξείδωση, είναι η χημική αλλαγή που συμβαίνει όταν ένας καταλύτης ενεργοποιείται λόγω της διαθεσιμότητας φωτός, το οποίο παρέχει επαρκή ενέργεια για την πραγματοποίηση της διαδικασίας (Macwan et al., 2011; Sornalingam et al., 2016). Οι φωτοκαταλύτες είναι καταλύτες που

χρησιμοποιούνται για να διευκολύνουν ή επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις με την χρήση φωτός. Εναλλακτικά, η φωτοκατάλυση σε παρουσία υπεροξειδίου του υδρογόνου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων, (aldrin, diazinon, malathion), και ορισμένα αντιβιοτικά, (η αμοξικιλίνη, αμπικιλίνη και χλοξακλίνη) με υψηλή απόδοση απομάκρυνσης (99-100%).

Σε συνδυασμό με την υπεριώδη ακτινοβολία (UV/O₃), η τεχνολογία οξειδωσης του όζοντος παρέχει καλά αποτελέσματα για την απομάκρυνση σύνθετης οργανικής ύλης. Οι μέθοδοι UV/O₃ είναι σε θέση να αυξήσουν την ποικιλία των οργανικών ενώσεων που μπορούν να αποικοδομηθούν με οξειδωση και να επιταχυνθεί ο ρυθμός της αποικοδόμησης. Οι οξειδωτικές ελεύθερες ρίζες που παράγονται από το όζον μπορούν να δημιουργηθούν υπό την επίδραση υπεριώδους φωτός. Ο συνδυασμός υπερήχων και όζοντος μπορεί επίσης να ενισχύσει τη διαδικασία οξειδωσης του όζοντος εκτός από τη χρήση υπερήχων και όζοντος χωριστά. Όταν τα μόρια του όζοντος διασπώνται, παράγονται πολλές ελεύθερες ρίζες που έχουν ισχυρές οξειδωτικές ιδιότητες.

Τα υπερηχητικά κύματα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν στη διαδικασία αντίδρασης για την αύξηση της επιφάνειας επαφής του όζοντος με το υγρό νερό, η οποία βελτιώνει τον ρυθμό μεταφοράς μάζας του όζοντος και είναι υψηλής απόδοσης και προστασίας του περιβάλλοντος. Η διαδικασία οζονισμού εφαρμόζεται ευρέως στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων, όπως η εξάλειψη των οργανικών ρύπων και η απολύμανση του νερού και των υγρών αποβλήτων. Είναι δυνατή η αντιμετώπιση των αδυναμιών του οζονισμού με την προσθήκη καταλύτη σε αυτόν ή με τον συνδυασμό του με ορισμένες άλλες AOP (Kumar et al., 2022a).

Η οξειδωση Fenton είναι ένας τύπος οξειδωσης κατά τον οποίο το υπεροξείδιο του υδρογόνου αντιδρά με τον σίδηρο, για να σχηματίσει ρίζες υδροξυλίου, όταν ο σίδηρος είναι παρών (Shemer et al., 2006). Λόγω της ταχύτητας και της αποτελεσματικότητάς τους οι αντιδράσεις Fenton αποτελούν μια πιθανή εναλλακτική λύση για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.

Οι αντιδράσεις Photo-Fenton χρησιμοποιούνται συχνά ως εναλλακτικές τεχνικές λειτουργίας για την απομάκρυνση των ECs από τα υγρά απόβλητα. Αυτές οι διαδικασίες συνεπάγονται την χρήση υπεριώδους φωτός για τη δημιουργία ριζών που οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ υπεροξειδίου του υδρογόνου και σιδήρου παρουσία σιδήρου. Εκτός από την πενικιλίνη G, πολλοί τύποι φαρμάκων έχουν αναφερθεί ότι έχουν καλύτερη αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης (95-100%), όταν υποβάλλονται στην μέθοδο photo-Fenton (Klamerth et al., 2013; Tijani et al., 2013) (Shemer et al., 2006).. Οι Gimeno et al., 2016 διερεύνησαν την ετερογενή ηλιακή φωτοκατάλυση χρησιμοποιώντας ηλιακή φωτο-Fenton, οζονισμό, και TiO₂. Ανακάλυψαν ότι η φωτοκαταλυτική οξόνωση έχει μεγαλύτερο ποσοστό αποικοδόμησης από τη φωτοκαταλυτική οξειδωση πράγμα που απέδωσαν στην παρουσία οξυγόνου.

Στο Electro-Oxidative Advanced Oxidation Processes για την εξάλειψη των οργανικών ρύπων που περιέχονται στα υγρά απόβλητα περιλαμβάνεται η ηλεκτροοξειδωση, επίσης γνωστή ως ανοδική οξειδωση ή ηλεκτροχημική αποτέφρωση. Ηλεκτρικά ρεύματα (2-20 A) εφαρμόζονται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων στο νερό. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή υπεροξειδίου του υδρογόνου και ριζών υδροξυλίου μεταξύ των

ηλεκτροδίων. Η διαδικασία αυτή, γνωστή και ως ανοδική οξείδωση ή ηλεκτροχημική αποτέφρωση, είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες ηλεκτροχημικές προηγμένες μεθόδους οξείδωσης για τη μείωση των οργανικών ρύπων που βρίσκονται σε λύματα (Kumar et al., 2022b).

10.3 Επιπλέον μέτρα αντιμετώπισης για φαρμακευτικούς και οικιακούς αναδυόμενους ρύπους

Πρόσθετη εξελιγμένη τεχνολογία αποκατάστασης για υγρά οικιακά απόβλητα που έχουν ως συνέπεια να ρυπαίνουν τα υπόγεια ύδατα είναι οι μικροφουσαλίδες και οι νανοφουσαλίδες (MNBs). Αυτές είναι μικροσκοπικές φουσαλίδες με διάμετρο 0,10 μm-50 μm που έχουν υψηλό επιφανειακό φορτίο, μεγάλη ειδική επιφάνεια, υψηλότερο χρόνο παραμονής στο νερό, υψηλό ρυθμό μεταφοράς μάζας αερίου-υγρού και υψηλή πυκνότητα φορτίου κοντά στο νερό-αέρα διεπιφάνειας. Η παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών ριζών υδροξυλίου από τις MNBs, μαζί με όζον μπορεί να αποτελέσει καλύτερη επιλογή αποκατάστασης για το μείγμα οργανικών ενώσεων (Ye et al., 2019).

Τα φαρμακευτικά απόβλητα που περιέχουν επικίνδυνες ουσίες θα πρέπει να ακολουθούν αυστηρές οδηγίες για την ασφαλή διάθεση πριν την επεξεργασία των αποβλήτων.

Οι ακόλουθες κύριες τεχνολογίες επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται στα σημεία πηγής (όπως τα νοσοκομεία και τα εργαστήρια) περιλαμβάνουν χημικές, φυσικές ή βιολογικές μεθόδους που μπορούν να αναληφθούν για την ασφαλή απορρύπανση:

- 1) Επεξεργασία απολύμανσης με χημικές ουσίες, όπως υποχλωριώδες νάτριο, όζον, ή αλκαλική υδρόλυση
- 2) Θερμικές επεξεργασίες, όπως επεξεργασία σε χαμηλή θερμοκρασία (100°C - 180°C) με χρήση μικροκυμάτων ή επεξεργασία υψηλής θερμοκρασίας (200°C-1000°C) με χρήση αποτεφρωτήρα, καύσης, υπέρυθρης θερμότητας κτλ.
- 3) Επεξεργασίες με ακτινοβολία, όπως η χρήση ακτίνων UV και ακτίνων ηλεκτρονίων.
- 4) Επεξεργασία ενθυλάκωσης στην οποία τα επικίνδυνα υλικά αποβλήτων σφραγίζονται σε πλαστικούς ή μεταλλικούς περιέκτες υψηλής πυκνότητας με κάποια ακινητοποιημένα υλικά.
- 5) Βιολογικές επεξεργασίες, όπως η χρήση μικροβίων και ενζύμων για την αποικοδόμηση μη τοξικών ουσιών
- 6) Τέλος θάβονται στους χώρους υγειονομικής ταφής μετά από επεξεργασία με όλους τους δυνατούς τρόπους και με τη μείωση, την επαναχρησιμοποίηση και την ανακύκλωση, όπου είναι δυνατόν (Pradhan et al., 2023a).

11. Συμπεράσματα

Τα υπόγεια ύδατα αποτελούν έναν αδιαμφισβήτητο πολύτιμο φυσικό πόρο που έχουν σημαντική σημασία για τον πλανήτη μας και την ανθρώπινη κοινότητα. Η σπουδαιότητα αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι αποτελεί κύρια πηγή πόσιμου νερού, ύδρευσης και άρδευσης για πολλές περιοχές σε όλον τον κόσμο. Η διατήρηση της ποιότητας των υπογείων υδάτων είναι ζωτικής σημασίας για την εξασφάλιση ασφαλούς ύδατος για τις ανάγκες των ανθρώπων αλλά και για την ισορροπία του οικοσυστήματος.

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει παρατηρηθεί ένα αυξανόμενο, παγκόσμιο ενδιαφέρον για την εμφάνιση των λεγόμενων αναδυόμενων ρύπων (ECs) στο χερσαίο και υδάτινο περιβάλλον. Η ρύπανση των υπογείων υδάτων από αναδυόμενους ρύπους επιφέρει σημαντικό κίνδυνο εξαιτίας της σπουδαιότητας των υπογείων υδάτων για τα οικοσυστήματα και τον άνθρωπο. Η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, η αστικοποίηση και ο σύγχρονος τρόπος ζωής φαίνονται να είναι πιθανές αιτίες εμφάνισης των ουσιών αυτών. Οι ομάδες που ανήκουν στους ECs αποτελούν ουσίες προτεραιότητας για παρακολούθηση, αντιμετώπιση και έλεγχο από πλευράς επικίνδυνων επιπτώσεων στην υγεία.

Οι ECs μπορούν να χρησιμοποιηθούν για ποικίλους σκοπούς όπως στη γεωργία, στη βιομηχανική παραγωγή, στην καθημερινή ζωή καθώς και στην προστασία της υγείας και των ζώων. Το μεγάλο εύρος εμφάνισης των ECs σε συνδυασμό με την έλλειψη πληροφοριών και δεδομένων που υπάρχουν προς το παρόν για τους ρύπους αυτούς στα υπόγεια ύδατα τους καθιστά εξαιρετικά ανησυχητικούς και επιβάλλεται η περαιτέρω μελέτη τους.

Οι μηχανισμοί υπόγειας μεταφοράς των ρύπων είναι ικανή να εξασθενίσει σημαντικές ποσότητες ECs. Ωστόσο υπάρχουν περιπτώσεις, όπου τα υπόγεια ύδατα μπορούν να συνεχίσουν να παρουσιάζουν ρύπανση από ECs για δεκαετίες. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του μεγάλου χρόνου παραμονής των υπογείων υδάτων, του χαμηλού μικροβιακού πληθυσμού και των οξειδοαναγωγικών ελέγχων στην κορεσμένη ζώνη.

Οι ECs αποτελούν ενώσεις που μπορούν να επηρεάσουν το ενδοκρινικό σύστημα των οργανισμών και να προκαλέσουν ποικίλες και σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία. Επίσης, αναφέρεται ότι οι μεταβολίτες των ECs συνήθως εμφανίζονται πιο συχνά και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από τις μητρικές ενώσεις. Αυτό υποδεικνύει την ανάγκη παρακολούθησης και ρύθμισης των μεταβολιτών των ECs καθώς και των γονικών τους ενώσεων. Οι μεταβολίτες αυτοί μπορεί να είναι πιο επιβλαβείς από τις αρχικές ενώσεις και να παρουσιάζουν αυξημένη τοξικότητα ή δυνητική επίδραση στο πόσιμο νερό.

Για τον λόγο αυτό είναι σημαντικό να υπάρχει συνεχής παρακολούθηση και ρύθμιση των ECs και των μεταβολιτών τους στα υπόγεια ύδατα. Αυτό περιλαμβάνει την ανάπτυξη προτύπων για το πόσιμο νερό που θα λαμβάνουν υπόψη την παρουσία των ECs και των μεταβολιτών τους.

Η παρακολούθηση αυτή πρέπει να είναι συνεχής και να εφαρμόζεται η κατάλληλη ρύθμιση για τη μείωση των επιπτώσεων των ECs στο πόσιμο νερό. Επιπλέον, η πρόληψη της ρύπανσης των υπογείων υδάτων από ECs είναι εξίσου σημαντική με την υιοθέτηση μέτρων για τον έλεγχο και τον περιορισμό της χρήσης των εν λόγω ενώσεων σε βιομηχανικές διεργασίες, γεωργία και καταναλωτικά προϊόντα.

Συνολικά, η προστασία των υπογείων υδάτων από ECs απαιτεί ολοκληρωμένες προσεγγίσεις που περιλαμβάνουν την παρακολούθηση, την πρόληψη και τη ρύθμιση. Αυτές οι προσεγγίσεις μπορούν να περιλαμβάνουν:

1. Παρακολούθηση: Η τακτική παρακολούθηση των υπογείων υδάτων για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των ECs και των μεταβολιτών τους. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει τη λήψη δειγμάτων νερού και την ανάλυσή τους σε εξειδικευμένα εργαστήρια.
2. Πρόληψη: Η εφαρμογή μέτρων για τον περιορισμό της χρήσης και την αποτροπή της εισροής ECs στα υπόγεια ύδατα. Αυτό μπορεί να περιλαμβάνει την αναθεώρηση και την ενίσχυση των υπαρχόντων κανονισμών, την προώθηση της χρήσης ασφαλέστερων εναλλακτικών ουσιών και την υιοθέτηση βέλτιστων πρακτικών στη βιομηχανία και τη γεωργία.
3. Ρύθμιση: Η ρύθμιση προβλέπει τη θέσπιση ανώτατων ορίων για τις συγκεντρώσεις των ECs και των μεταβολιτών τους στο πόσιμο νερό, προκειμένου να διασφαλιστεί η προστασία της υγείας των ανθρώπων.
4. Τεχνολογίες επεξεργασίας νερού: Η εφαρμογή καλύτερων τεχνολογιών επεξεργασίας νερού μπορεί να αποδειχθεί χρήσιμη για την απομάκρυνση ή μείωση των ECs από τα υπόγεια ύδατα. Όπως έχει αναφερθεί, οι μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δεν καλύπτουν πλήρως τις επιθυμητές τιμές απομάκρυνσης των ECs. Επίσης, έχει αποδειχθεί ότι τεχνολογίες όπως: Βιοαντιδραστήρες με μεμβράνες (MBR), MBR με βυθισμένη μεμβράνη υπερδιήθησης κοίλων ινών, προσρόφηση ενεργού άνθρακα, μέθοδοι οξειδοαναγωγής έχουν αυξημένη αποδοτικότητα απομάκρυνσης σε μεγάλο αριθμό ECs.

Τέλος, η διεθνής συνεργασία και ανταλλαγή πληροφοριών είναι εξαιρετικά χρήσιμη για την αντιμετώπιση του προβλήματος των ECs στα υπόγεια ύδατα. Η συνεργασία μεταξύ διάφορων χωρών, επιστημονικών οργανισμών και διεθνών οργανισμών μπορεί να βοηθήσει στην ανταλλαγή εμπειριών, στην ανάπτυξη κοινών πρακτικών, στην κατάρτιση κοινών προτύπων και στην ανάπτυξη κοινών στρατηγικών για την προστασία των υπογείων υδάτων από ECs.

Μια αισιοδοξία στο πρόβλημα των αναδυόμενων ρύπων στα υπόγεια ύδατα προσφέρει η δημιουργία και η ανάπτυξη του σχεδίου NORMAN. Το σχέδιο αυτό είναι μια διεθνής πρωτοβουλία που ιδρύθηκε το 2005 με στόχο την δημιουργία ενός συνεκτικού και αποτελεσματικού δικτύου αναφοράς για την ανίχνευση, την παρακολούθηση και την αξιολόγηση των νεοεμφανιζόμενων οργανικών ρύπων (Emerging Organic Contaminants- ECOs) στο περιβάλλον.

Το δίκτυο περιλαμβάνει εργαστήρια αναφοράς, ερευνητικά κέντρα και σχετικούς οργανισμούς από διάφορες χώρες στοχεύοντας στη συνεργασία, στην ανταλλαγή πληροφοριών μεταξύ των μελών του καθώς και στην αξιολόγηση των κινδύνων και των επιπτώσεων στην υγεία και το περιβάλλον.

Βιβλιογραφία

- Adams, C., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M., 2002. Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes. *J. Environ. Eng.* 128, 253–260. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2002\)128:3\(253\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(253))
- Adeel, M., Song, X., Wang, Y., Francis, D., Yang, Y., 2017. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environ. Int.* 99, 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>
- Afroz, R., Akhtar, R., 2021. Climate Change and Rice Production: Adaptation Strategies and Capacity. Book Publisher International (a part of SCIENCEDOMAIN International). <https://doi.org/10.9734/bpi/mono/978-93-5547-002-7>
- Ahmed, M.B., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Guo, W., Thomaidis, N.S., Xu, J., 2017. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminant removal from wastewater: A critical review. *J. Hazard. Mater.* 323, 274–298. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.045>
- Ahmed, S.F., Mofijur, M., Nuzhat, S., Chowdhury, A.T., Rafa, N., Uddin, Md.A., Inayat, A., Mahlia, T.M.I., Ong, H.C., Chia, W.Y., Show, P.L., 2021. Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contaminants from wastewater. *J. Hazard. Mater.* 416, 125912. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125912>
- Amalric, L., Baran, N., Coureau, C., Maingot, L., Buron, F., Routier, S., 2013. Analytical developments for 47 pesticides: first identification of neutral chloroacetanilide derivatives in French groundwater. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 93, 1660–1675. <https://doi.org/10.1080/03067319.2013.853758>
- Archer, E., Wolfaardt, G.M., van Wyk, J.H., van Blerk, N., 2020. Investigating (anti)estrogenic activities within South African wastewater and receiving surface waters: Implication for reliable monitoring. *Environ. Pollut.* 263, 114424. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114424>
- Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.-C., García-Río, L., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.* 123, 247–260. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2007.07.011>
- Arnold, K.E., Boxall, A.B.A., Brown, A.R., Cuthbert, R.J., Gaw, S., Hutchinson, T.H., Jobling, S., Madden, J.C., Metcalfe, C.D., Naidoo, V., Shore, R.F., Smits, J.E., Taggart, M.A., Thompson, H.M., 2013. Assessing the exposure risk and impacts of pharmaceuticals in the environment on individuals and ecosystems. *Biol. Lett.* 9, 20130492. <https://doi.org/10.1098/rsbl.2013.0492>
- Avio, C.G., Cardelli, L.R., Gorbi, S., Pellegrini, D., Regoli, F., 2017a. Microplastics pollution after the removal of the Costa Concordia wreck: First evidences from a biomonitoring case study. *Environ. Pollut.* 227, 207–214. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.066>

- Avio, C.G., Gorbi, S., Regoli, F., 2017b. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat. *Mar. Environ. Res.* 128, 2–11. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.05.012>
- Ayyasamy, P.M., Rajakumar, S., Sathishkumar, M., Swaminathan, K., Shanthi, K., Lakshmanaperumalsamy, P., Lee, S., 2009. Nitrate removal from synthetic medium and groundwater with aquatic macrophytes. *Desalination* 242, 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.05.008>
- Baralla, E., Demontis, M.P., Dessì, F., Varoni, M.V., 2021. An Overview of Antibiotics as Emerging Contaminants: Occurrence in Bivalves as Biomonitoring Organisms. *Animals* 11, 3239. <https://doi.org/10.3390/ani11113239>
- Baran, N., Lepiller, M., Mouvet, C., 2008. Agricultural diffuse pollution in a chalk aquifer (Trois Fontaines, France): Influence of pesticide properties and hydrodynamic constraints. *J. Hydrol.* 358, 56–69. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.05.031>
- Baran, N., Surdyk, N., Auterives, C., 2021. Pesticides in groundwater at a national scale (France): Impact of regulations, molecular properties, uses, hydrogeology and climatic conditions. *Sci. Total Environ.* 791, 148137. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148137>
- Barbieri, M., Ricolfi, L., Vitale, S., Muteto, P.V., Nigro, A., Sappa, G., 2019. Assessment of groundwater quality in the buffer zone of Limpopo National Park, Gaza Province, Southern Mozambique. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 62–77. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3474-0>
- Barnes, K.K., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., Barber, L.B., 2008. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) Groundwater. *Sci. Total Environ.* 402, 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.028>
- Bartelt-Hunt, S., Snow, D.D., Damon-Powell, T., Miesbach, D., 2011. Occurrence of steroid hormones and antibiotics in shallow groundwater impacted by livestock waste control facilities. *J. Contam. Hydrol.* 123, 94–103. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2010.12.010>
- Bartelt-Hunt, S.L., Snow, D.D., Kranz, W.L., Mader, T.L., Shapiro, C.A., Donk, S.J. van, Shelton, D.P., Tarkalson, D.D., Zhang, T.C., 2012. Effect of Growth Promotants on the Occurrence of Endogenous and Synthetic Steroid Hormones on Feedlot Soils and in Runoff from Beef Cattle Feeding Operations. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1352–1360. <https://doi.org/10.1021/es202680q>
- Battistuzzi, G., Bellei, M., Bortolotti, C.A., Sola, M., 2010. Redox properties of heme peroxidases. *Arch. Biochem. Biophys.* 500, 21–36. <https://doi.org/10.1016/j.abb.2010.03.002>
- Bell, K.Y., Wells, M.J.M., Traexler, K.A., Pellegrin, M.-L., Morse, A., Bandy, J., 2011. Emerging Pollutants. *Water Environ. Res.* 83, 1906–1984. <https://doi.org/10.2175/106143011X13075599870298>
- Berni, I., Menouni, A., El Ghazi, I., Godderis, L., Duca, R.-C., Jaafari, S.E., 2021. Health and ecological risk assessment based on pesticide monitoring in Saïss plain (Morocco) groundwater. *Environ. Pollut.* 276, 116638. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116638>

- Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T., 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination* 239, 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>
- Bound, J.P., Voulvoulis, N., 2005. Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United kingdom. *Environ. Health Perspect.* 113, 1705–1711. <https://doi.org/10.1289/ehp.8315>
- Boxall, A.B.A., 2004. The environmental side effects of medication: How are human and veterinary medicines in soils and water bodies affecting human and environmental health? *EMBO Rep.* 5, 1110–1116. <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400307>
- Boxall, A.B.A., n.d. New and Emerging Water Pollutants arising from Agriculture 49.
- Buerge, I.J., Buser, H.-R., Kahle, M., Müller, M.D., Poiger, T., 2009. Ubiquitous Occurrence of the Artificial Sweetener Acesulfame in the Aquatic Environment: An Ideal Chemical Marker of Domestic Wastewater in Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4381–4385. <https://doi.org/10.1021/es900126x>
- Buerge, I.J., Keller, M., Buser, H.-R., Müller, M.D., Poiger, T., 2011. Saccharin and Other Artificial Sweeteners in Soils: Estimated Inputs from Agriculture and Households, Degradation, and Leaching to Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 45, 615–621. <https://doi.org/10.1021/es1031272>
- Buszka, P.M., Yeskis, D.J., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., 2009. Waste-indicator and pharmaceutical compounds in landfill-leachate-affected ground water near Elkhart, Indiana, 2000-2002. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 82, 653–659. <https://doi.org/10.1007/s00128-009-9702-z>
- Buzea, C., Pacheco, I.I., Robbie, K., 2007. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases* 2, MR17–MR71. <https://doi.org/10.1116/1.2815690>
- Cabeza, Y., Candela, L., Ronen, D., Teijon, G., 2012. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). *J. Hazard. Mater.* 239–240, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.032>
- Card, M.L., Schnoor, J.L., Chin, Y.-P., 2012. Uptake of Natural and Synthetic Estrogens by Maize Seedlings. *J. Agric. Food Chem.* 60, 8264–8271. <https://doi.org/10.1021/jf3014074>
- Carrara, C., Ptacek, C.J., Robertson, W.D., Blowes, D.W., Moncur, M.C., Sverko, E., Backus, S., 2008. Fate of pharmaceutical and trace organic compounds in three septic system plumes, Ontario, Canada. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2805–2811. <https://doi.org/10.1021/es070344q>
- Castaño-Sánchez, A., Hose, G.C., Reboleira, A.S.P.S., 2020. Salinity and temperature increase impact groundwater crustaceans. *Sci. Rep.* 10, 12328. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69050-7>
- Castiglioni, S., Zuccato, E., Fanelli, R. (Eds.), 2011. Illicit drugs in the environment: occurrence, analysis, and fate using mass spectrometry, Wiley-interscience series in mass spectrometry. John Wiley & Sons, Hoboken, N.J.

- Chakraborty, M., Mukherjee, A., Ahmed, K.M., 2021. Transboundary groundwater of the Ganges–Brahmaputra–Meghna River delta system, in: *Global Groundwater*. Elsevier, pp. 129–141. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818172-0.00010-4>
- Chiesa, L.M., Nobile, M., Malandra, R., Panseri, S., Arioli, F., 2018. Occurrence of antibiotics in mussels and clams from various FAO areas. *Food Chem.* 240, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.07.072>
- Clara, M., Strenn, B., Kreuzinger, N., 2004. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Res.* 38, 947–954. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.058>
- Clarke, B.O., Smith, S.R., 2011. Review of ‘emerging’ organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environ. Int.* 37, 226–247. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2010.06.004>
- Close, M.E., 1996. Survey of pesticides in New Zealand groundwaters, 1994. *N. Z. J. Mar. Freshw. Res.* 30, 455–461. <https://doi.org/10.1080/00288330.1996.9516734>
- Close, M.E., Humphries, B., Northcott, G., 2021. Outcomes of the first combined national survey of pesticides and emerging organic contaminants (EOCs) in groundwater in New Zealand 2018. *Sci. Total Environ.* 754, 142005. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142005>
- Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S., 2011. Microplastics as contaminants in the marine environment: A review. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 2588–2597. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.09.025>
- Colvin, V.L., 2003. The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nat. Biotechnol.* 21, 1166–1170. <https://doi.org/10.1038/nbt875>
- Conesa, J.A., 2022. Adsorption of PAHs and PCDD/Fs in Microplastics: A Review. *Microplastics* 1, 346–358. <https://doi.org/10.3390/microplastics1030026>
- Corada-Fernández, C., Candela, L., Torres-Fuentes, N., Pintado-Herrera, M.G., Paniw, M., González-Mazo, E., 2017. Effects of extreme rainfall events on the distribution of selected emerging contaminants in surface and groundwater: The Guadalete River basin (SW, Spain). *Sci. Total Environ.* 605–606, 770–783. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.049>
- Corbel, V., Stankiewicz, M., Pennetier, C., Fournier, D., Stojan, J., Girard, E., Dimitrov, M., Molgó, J., Hougard, J.-M., Lapied, B., 2009. Evidence for inhibition of cholinesterases in insect and mammalian nervous systems by the insect repellent deet. *BMC Biol.* 7, 47. <https://doi.org/10.1186/1741-7007-7-47>
- Cordy, G.E., Duran, N.L., Bouwer, H., Rice, R.C., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T., Barber, L.B., Kolpin, D.W., 2004. Do Pharmaceuticals, Pathogens, and Other Organic Waste Water Compounds Persist When Waste Water Is Used for Recharge? *Groundw. Monit. Remediat.* 24, 58–69. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.2004.tb00713.x>
- Cunningham, V.L., Binks, S.P., Olson, M.J., 2009. Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 53, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2008.10.006>

- Daughton, C.G., Ruhoy, I.S., 2008. The Afterlife of Drugs and the Role of PharmEcovigilance: Drug Saf. 31, 1069–1082. <https://doi.org/10.2165/0002018-200831120-00004>
- De la Cruz, N., Dantas, R.F., Giménez, J., Esplugas, S., 2013. Photolysis and TiO₂ photocatalysis of the pharmaceutical propranolol: Solar and artificial light. Appl. Catal. B Environ. 130–131, 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.003>
- de Luna, M.D.G., Veciana, M.L., Su, C.-C., Lu, M.-C., 2012. Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell. J. Hazard. Mater. 217–218, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.018>
- de Sá, L.C., Oliveira, M., Ribeiro, F., Rocha, T.L., Futter, M.N., 2018. Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? Sci. Total Environ. 645, 1029–1039. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.207>
- Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2008. Trace organic chemicals contamination in ground water recharge. Chemosphere 72, 333–342. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.031>
- Díaz-Cruz, M.S., López de Alda, M.J., Barceló, D., 2003. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. TrAC Trends Anal. Chem. 22, 340–351. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(03\)00603-4](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)00603-4)
- Dodgen, L.K., Li, J., Parker, D., Gan, J.J., 2013. Uptake and accumulation of four PPCP/EDCs in two leafy vegetables. Environ. Pollut. 182, 150–156. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.06.038>
- Döll, P., Hoffmann-Dobrev, H., Portmann, F.T., Siebert, S., Eicker, A., Rodell, M., Strassberg, G., Scanlon, B.R., 2012. Impact of water withdrawals from groundwater and surface water on continental water storage variations. J. Geodyn. 59–60, 143–156. <https://doi.org/10.1016/j.jog.2011.05.001>
- Duirk, S.E., Lindell, C., Cornelison, C.C., Kormos, J., Ternes, T.A., Attene-Ramos, M., Osiol, J., Wagner, E.D., Plewa, M.J., Richardson, S.D., 2011. Formation of Toxic Iodinated Disinfection By-Products from Compounds Used in Medical Imaging. Environ. Sci. Technol. 45, 6845–6854. <https://doi.org/10.1021/es200983f>
- Duttagupta, S., Mukherjee, A., Das, K., Dutta, A., Bhattacharya, A., Bhattacharya, J., 2020. Groundwater vulnerability to pesticide pollution assessment in the alluvial aquifer of Western Bengal basin, India using overlay and index method. Geochemistry 80, 125601. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2020.125601>
- Ebele, A.J., Abou-Elwafa Abdallah, M., Harrad, S., 2017. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. Emerg. Contam. 3, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- Egbuna, C., Amadi, C.N., Patrick-Iwuanyanwu, K.C., Ezzat, S.M., Awuchi, C.G., Ugonwa, P.O., Orisakwe, O.E., 2021. Emerging pollutants in Nigeria: A systematic review. Environ. Toxicol. Pharmacol. 85, 103638. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2021.103638>

- Ens, W., Senner, F., Gygas, B., Schlotterbeck, G., 2014. Development, validation, and application of a novel LC-MS/MS trace analysis method for the simultaneous quantification of seven iodinated X-ray contrast media and three artificial sweeteners in surface, ground, and drinking water. *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 2789–2798. <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7712-0>
- Famiglietti, J.S., 2014. The global groundwater crisis. *Nat. Clim. Change* 4, 945–948. <https://doi.org/10.1038/nclimate2425>
- Farré, M., Sanchís, J., Barceló, D., 2011. Analysis and assessment of the occurrence, the fate and the behavior of nanomaterials in the environment. *TrAC Trends Anal. Chem.* 30, 517–527. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.11.014>
- Fatta, D., Achilleos, A., Nikolaou, A., Meriç, S., 2007. Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *TrAC Trends Anal. Chem.* 26, 515–533. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.02.001>
- Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M.I., Kümmerer, K., 2011. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere* 85, 693–709. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.06.082>
- Fenet, H., Mathieu, O., Mahjoub, O., Li, Z., Hillaire-Buys, D., Casellas, C., Gomez, E., 2012. Carbamazepine, carbamazepine epoxide and dihydroxycarbamazepine sorption to soil and occurrence in a wastewater reuse site in Tunisia. *Chemosphere* 88, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.050>
- Fent, K., Weston, A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.* 76, 122–159. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.09.009>
- Ferrari, B., Paxéus, N., Giudice, R.L., Pollio, A., Garric, J., 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 55, 359–370. [https://doi.org/10.1016/S0147-6513\(02\)00082-9](https://doi.org/10.1016/S0147-6513(02)00082-9)
- Fitts, C.R., 2013. Groundwater Contamination, in: *Groundwater Science*. Elsevier, pp. 499–585. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384705-8.00011-X>
- Focazio, M.J., Kolpin, D.W., Barnes, K.K., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Thurman, M.E., 2008a. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources. *Sci. Total Environ.* 402, 201–216. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.021>
- Focazio, M.J., Kolpin, D.W., Barnes, K.K., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Thurman, M.E., 2008b. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources. *Sci. Total Environ.* 402, 201–216. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.021>
- Foley, S., Crowley, C., Smaihi, M., Bonfils, C., Erlanger, B.F., Seta, P., Larroque, C., 2002. Cellular localisation of a water-soluble fullerene derivative. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 294, 116–119. [https://doi.org/10.1016/S0006-291X\(02\)00445-X](https://doi.org/10.1016/S0006-291X(02)00445-X)

- Fram, M.S., Belitz, K., 2011. Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California. *Sci. Total Environ.* 409, 3409–3417. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.053>
- Frias, J.P.G.L., Nash, R., 2019. Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Mar. Pollut. Bull.* 138, 145–147. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.11.022>
- Furuichi, T., Kannan, K., Suzuki, K., Tanaka, S., Giesy, J.P., Masunaga, S., 2006. Occurrence of estrogenic compounds in and removal by a swine farm waste treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7896–7902. <https://doi.org/10.1021/es0609598>
- Galhano, V., 2011. Impact of Herbicides On Non-Target organisms in Sustainable Irrigated Rice Production Systems State of Knowledge and Future Prospects. IntechOpen, s.l.
- Galus, M., Jeyaranjan, J., Smith, E., Li, H., Metcalfe, C., Wilson, J.Y., 2013. Chronic effects of exposure to a pharmaceutical mixture and municipal wastewater in zebrafish. *Aquat. Toxicol.* 132–133, 212–222. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2012.12.016>
- Gani, K.M., Hlongwa, N., Abunama, T., Kumari, S., Bux, F., 2021. Emerging contaminants in South African water environment- a critical review of their occurrence, sources and ecotoxicological risks. *Chemosphere* 269, 128737. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128737>
- García-Galán, M.J., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2010. Determination of 19 sulfonamides in environmental water samples by automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography–tandem mass spectrometry (SPE-LC–MS/MS). *Talanta* 81, 355–366. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.12.009>
- Gaw, S., Thomas, K.V., Hutchinson, T.H., 2014. Sources, impacts and trends of pharmaceuticals in the marine and coastal environment. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 369, 20130572. <https://doi.org/10.1098/rstb.2013.0572>
- Gerrity, D., Gamage, S., Holady, J.C., Mawhinney, D.B., Quiñones, O., Trenholm, R.A., Snyder, S.A., 2011. Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection. *Water Res.* 45, 2155–2165. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.12.031>
- Geyer, R., Jambeck, J.R., Law, K.L., 2017. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Gilliom, R.J., 2007. Pesticides in U.S. Streams and Groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3408–3414. <https://doi.org/10.1021/es072531u>
- Gimeno, O., García-Araya, J.F., Beltrán, F.J., Rivas, F.J., Espejo, A., 2016. Removal of emerging contaminants from a primary effluent of municipal wastewater by means of sequential biological degradation-solar photocatalytic oxidation processes. *Chem. Eng. J.* 290, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.022>
- Glassmeyer, S.T., Furlong, E.T., Kolpin, D.W., Cahill, J.D., Zaugg, S.D., Werner, S.L., Meyer, M.T., Kryak, D.D., 2005. Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5157–5169. <https://doi.org/10.1021/es048120k>

- Glassmeyer, S.T., Hinchey, E.K., Boehme, S.E., Daughton, C.G., Ruhoy, I.S., Conerly, O., Daniels, R.L., Lauer, L., McCarthy, M., Nettesheim, T.G., Sykes, K., Thompson, V.G., 2009. Disposal practices for unwanted residential medications in the United States. *Environ. Int.* 35, 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.007>
- Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V.K., Tushara Chaminda, G.G., An, A.K., Kumar, M., 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundw. Sustain. Dev.* 6, 169–180. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>
- Grassi, M., Rizzo, L., Farina, A., 2013. Endocrine disruptors compounds, pharmaceuticals and personal care products in urban wastewater: implications for agricultural reuse and their removal by adsorption process. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20, 3616–3628. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1636-7>
- Guissouma, W., Hakami, O., Al-Rajab, A.J., Tarhouni, J., 2017a. Risk assessment of fluoride exposure in drinking water of Tunisia. *Chemosphere* 177, 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.011>
- Guissouma, W., Hakami, O., Al-Rajab, A.J., Tarhouni, J., 2017b. Risk assessment of fluoride exposure in drinking water of Tunisia. *Chemosphere* 177, 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.011>
- Gupta, P.K., Kumar, A., Simon, M., Manisha, 2021. Arsenic Pollution in Groundwater and Its In Situ Microbial Remediation Technologies, in: Gupta, P.K., Bharagava, R.N. (Eds.), *Fate and Transport of Subsurface Pollutants, Microorganisms for Sustainability*. Springer Singapore, Singapore, pp. 183–197. https://doi.org/10.1007/978-981-15-6564-9_10
- Halim, M.A., Majumder, R.K., Nessa, S.A., Oda, K., Hiroshiro, Y., Saha, B.B., Hassain, S.M., Latif, Sk.A., Islam, M.A., Jinno, K., 2009. Groundwater contamination with arsenic in Sherajdikhan, Bangladesh: geochemical and hydrological implications. *Environ. Geol.* 58, 73–84. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1493-8>
- Hameed, A.A., 2019. Mappila literature as a paradigm for countercultures: Reading Moinkutty Vaidyar in context. *Perform. Islam* 8, 11–39. https://doi.org/10.1386/pi_00003_1
- Heberer, T., 2011. Occurrence and Fate of Pharmaceuticals During Bank Filtration – Preliminary Results From Investigations in Germany and the United States.
- Hernández, F., Sancho, J.V., Ibáñez, M., Guerrero, C., 2007. Antibiotic residue determination in environmental waters by LC-MS. *TrAC Trends Anal. Chem.* 26, 466–485. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2007.01.012>
- Hoeger, B., Köllner, B., Dietrich, D.R., Hitzfeld, B., 2005. Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). *Aquat. Toxicol.* 75, 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.07.006>
- Houtman, C.J., van Oostveen, A.M., Brouwer, A., Lamoree, M.H., Legler, J., 2004. Identification of Estrogenic Compounds in Fish Bile Using Bioassay-Directed Fractionation. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6415–6423. <https://doi.org/10.1021/es049750p>

- Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., von Gunten, U., 2005. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4290–4299. <https://doi.org/10.1021/es048396s>
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M.T., Ventura, F., 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water Res.* 45, 1432–1442. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.036>
- Hynds, P.D., Thomas, M.K., Pintar, K.D.M., 2014. Contamination of Groundwater Systems in the US and Canada by Enteric Pathogens, 1990–2013: A Review and Pooled-Analysis. *PLoS ONE* 9, e93301. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0093301>
- Idrees, N., Tabassum, B., Abd_Allah, E.F., Hashem, A., Sarah, R., Hashim, M., 2018. Groundwater contamination with cadmium concentrations in some West U.P. Regions, India. *Saudi J. Biol. Sci.* 25, 1365–1368. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2018.07.005>
- Ikehata, K., Gamal El-Din, M., Snyder, S.A., 2008. Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater. *Ozone Sci. Eng.* 30, 21–26. <https://doi.org/10.1080/01919510701728970>
- Ikehata, K., Jodeiri Naghashkar, N., Gamal El-Din, M., 2006. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. *Ozone Sci. Eng.* 28, 353–414. <https://doi.org/10.1080/01919510600985937>
- Isarain-Chávez, E., Rodríguez, R.M., Cabot, P.L., Centellas, F., Arias, C., Garrido, J.A., Brillas, E., 2011. Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector. *Water Res.* 45, 4119–4130. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.026>
- Jacobsen, C.S., Sørensen, S.R., Juhler, R.K., Brüsch, W., 2005. Emerging contaminants in Danish groundwater (No. Geological Survey of Denmark and Greenland, Report 2005/49). Geological Survey of Denmark and Greenland, GEUS, Denmark.
- Jardim, W.F., Montagner, C.C., Pescara, I.C., Umbuzeiro, G.A., Di Dea Bergamasco, A.M., Eldridge, M.L., Sodré, F.F., 2012. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. *Sep. Purif. Technol.* 84, 3–8. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.020>
- Ji, F., Zhao, L., Yan, W., Feng, Q., Lin, J.-M., 2008. Determination of triazine herbicides in fruits and vegetables using dispersive solid-phase extraction coupled with LC-MS. *J. Sep. Sci.* 31, 961–968. <https://doi.org/10.1002/jssc.200700610>
- Joon, V., Shahrawat, R., Kapahi, M., 2017. The Emerging Environmental and Public Health Problem of Electronic Waste in India. *J. Health Pollut.* 7, 1–7. <https://doi.org/10.5696/2156-9614-7.15.1>
- Jouhara, H., Czajczyńska, D., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Anguilano, L., Reynolds, A.J., Spencer, N., 2017a. Municipal waste management systems for domestic use. *Energy* 139, 485–506. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.162>

- Jouhara, H., Czajczyńska, D., Ghazal, H., Krzyżyńska, R., Anguilano, L., Reynolds, A.J., Spencer, N., 2017b. Municipal waste management systems for domestic use. *Energy* 139, 485–506. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.162>
- Jurado, A., Gago-Ferrero, P., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., Pujades, E., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2014. Urban groundwater contamination by residues of UV filters. *J. Hazard. Mater.* 271, 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.036>
- Jurado, A., Vázquez-Suñé, E., Carrera, J., López de Alda, M., Pujades, E., Barceló, D., 2012. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: A review of sources, recent occurrence and fate in a European context. *Sci. Total Environ.* 440, 82–94. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.029>
- Kalkan, Ç., Yapsakli, K., Mertoglu, B., Tufan, D., Saatci, A., 2011. Evaluation of Biological Activated Carbon (BAC) process in wastewater treatment secondary effluent for reclamation purposes. *Desalination* 265, 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.060>
- Karnjanapiboonwong, A., Chase, D.A., Cañas, J.E., Jackson, W.A., Maul, J.D., Morse, A.N., Anderson, T.A., 2011. Uptake of 17 α -ethynylestradiol and triclosan in pinto bean, *Phaseolus vulgaris*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74, 1336–1342. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.03.013>
- Kashiwada, S., 2006. Distribution of Nanoparticles in the See-through Medaka (*Oryzias latipes*). *Environ. Health Perspect.* 114, 1697–1702. <https://doi.org/10.1289/ehp.9209>
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2009. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Res.* 43, 363–380. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.10.047>
- Khan, 2012. Micro-pollutant risks associated with using recycled water. *Journal of Civil Engineering* 11–22.
- Khetan, S.K., Collins, T.J., 2007. Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: A Challenge to Green Chemistry. *Chem. Rev.* 107, 2319–2364. <https://doi.org/10.1021/cr020441w>
- Kim, J.-H., Kim, R.-H., Lee, J., Cheong, T.-J., Yum, B.-W., Chang, H.-W., 2005. Multivariate statistical analysis to identify the major factors governing groundwater quality in the coastal area of Kimje, South Korea. *Hydrol. Process.* 19, 1261–1276. <https://doi.org/10.1002/hyp.5565>
- Kim, J.S., Yoon, T.-J., Yu, K.N., Kim, B.G., Park, S.J., Kim, H.W., Lee, K.H., Park, S.B., Lee, J.-K., Cho, M.H., 2006. Toxicity and Tissue Distribution of Magnetic Nanoparticles in Mice. *Toxicol. Sci.* 89, 338–347. <https://doi.org/10.1093/toxsci/kfj027>
- Klamerth, N., Malato, S., Agüera, A., Fernández-Alba, A., 2013. Photo-Fenton and modified photo-Fenton at neutral pH for the treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plant effluents: A comparison. *Water Res.* 47, 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.008>

- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ. Int.* 35, 402–417. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.009>
- Klein, S., Dimzon, I.K., Eubeler, J., Knepper, T.P., 2018. Analysis, Occurrence, and Degradation of Microplastics in the Aqueous Environment, in: Wagner, M., Lambert, S. (Eds.), *Freshwater Microplastics, The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer International Publishing, Cham, pp. 51–67. https://doi.org/10.1007/978-3-319-61615-5_3
- Köck-Schulmeyer, M., Ginebreda, A., Postigo, C., Garrido, T., Fraile, J., López de Alda, M., Barceló, D., 2014. Four-year advanced monitoring program of polar pesticides in groundwater of Catalonia (NE-Spain). *Sci. Total Environ.* 470–471, 1087–1098. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.079>
- Koelmans, A.A., Mohamed Nor, N.H., Hermesen, E., Kooi, M., Mintenig, S.M., De France, J., 2019. Microplastics in freshwaters and drinking water: Critical review and assessment of data quality. *Water Res.* 155, 410–422. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.054>
- Kolodziej, E.P., Harter, T., Sedlak, D.L., 2004. Dairy wastewater, aquaculture, and spawning fish as sources of steroid hormones in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* 38, 6377–6384. <https://doi.org/10.1021/es049585d>
- Kolpin, D.W., Barbash, J.E., Gilliom, R.J., 2000. Pesticides in Ground Water of the United States, 1992–1996. *Ground Water* 38, 858–863. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2000.tb00684.x>
- Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202–1211. <https://doi.org/10.1021/es011055j>
- Kormos, J.L., Schulz, M., Kohler, H.-P.E., Ternes, T.A., 2010. Biotransformation of Selected Iodinated X-ray Contrast Media and Characterization of Microbial Transformation Pathways. *Environ. Sci. Technol.* 44, 4998–5007. <https://doi.org/10.1021/es1007214>
- Koschorreck, J., Hickmann, S., 2008. European Developments in the Environmental Risk Assessment of Pharmaceuticals, in: Kümmerer, K. (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 323–334. https://doi.org/10.1007/978-3-540-74664-5_20
- Kovalakova, P., Cizmas, L., McDonald, T.J., Marsalek, B., Feng, M., Sharma, V.K., 2020. Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review. *Chemosphere* 251, 126351. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126351>
- Kowal, S., Balsaa, P., Werres, F., Schmidt, T.C., 2013. Fully automated standard addition method for the quantification of 29 polar pesticide metabolites in different water bodies using LC-MS/MS. *Anal. Bioanal. Chem.* 405, 6337–6351. <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7028-5>
- Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D.K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., Saraswat, A., 2022a. A review on emerging water contaminants and the application of

- sustainable removal technologies. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 6, 100219. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>
- Kumar, R., Qureshi, M., Vishwakarma, D.K., Al-Ansari, N., Kuriqi, A., Elbeltagi, A., Saraswat, A., 2022b. A review on emerging water contaminants and the application of sustainable removal technologies. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 6, 100219. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100219>
- Kümmerer, K., 2010. Pharmaceuticals in the Environment. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 35, 57–75. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-052809-161223>
- Kümmerer, K., 2009a. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *J. Environ. Manage.* 90, 2354–2366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>
- Kümmerer, K., 2009b. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere* 75, 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
- Kümmerer, K., 2008. Pharmaceuticals in the Environment – A Brief Summary, in: Kümmerer, Klaus (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 3–21. https://doi.org/10.1007/978-3-540-74664-5_1
- Kundu, M.C., Mandal, B., Sarkar, D., 2008. Assessment of the potential hazards of nitrate contamination in surface and groundwater in a heavily fertilized and intensively cultivated district of India. *Environ. Monit. Assess.* 146, 183–189. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-0070-z>
- Kut, K.M.K., Sarswat, A., Srivastava, A., Pittman, C.U., Mohan, D., 2016. A review of fluoride in african groundwater and local remediation methods. *Groundw. Sustain. Dev.* 2–3, 190–212. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2016.09.001>
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Manamsa, K., Talbot, J., 2015. Persistent and emerging micro-organic contaminants in Chalk groundwater of England and France. *Environ. Pollut.* 203, 214–225. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.030>
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S., 2012a. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ. Pollut.* 163, 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Lapworth, D.J., Baran, N., Stuart, M.E., Ward, R.S., 2012b. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ. Pollut.* 163, 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>
- Lee, E., Rout, P.R., Bae, J., 2021. The applicability of anaerobically treated domestic wastewater as a nutrient medium in hydroponic lettuce cultivation: Nitrogen toxicity and health risk assessment. *Sci. Total Environ.* 780, 146482. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146482>
- Lemos Chernicharo, C.A. de, 2007. Anaerobic reactors, Biological wastewater treatment series. IWA Publ. [u.a.], London.
- Li, J., Liu, H., Paul Chen, J., 2018. Microplastics in freshwater systems: A review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection. *Water Res.* 137, 362–374. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.056>

- Li, W., Shi, Y., Gao, L., Liu, J., Cai, Y., 2012. Investigation of antibiotics in mollusks from coastal waters in the Bohai Sea of China. *Environ. Pollut.* 162, 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.022>
- Li, W.C., 2014. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environ. Pollut.* 187, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.01.015>
- Lin, C., Cheruiyot, N.K., Hoang, H.-G., Le, T.-H., Tran, H.-T., Bui, X.-T., 2021a. Benzophenone biodegradation and characterization of malodorous gas emissions during co-composting of food waste with sawdust and mature compost. *Environ. Technol. Innov.* 21, 101351. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101351>
- Lin, C., Cheruiyot, N.K., Hoang, H.-G., Le, T.-H., Tran, H.-T., Bui, X.-T., 2021b. Benzophenone biodegradation and characterization of malodorous gas emissions during co-composting of food waste with sawdust and mature compost. *Environ. Technol. Innov.* 21, 101351. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101351>
- Ling, S.D., Sinclair, M., Levi, C.J., Reeves, S.E., Edgar, G.J., 2017. Ubiquity of microplastics in coastal seafloor sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 121, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.038>
- Liu, Z., Kanjo, Y., Mizutani, S., 2009. Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment — physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: A review. *Sci. Total Environ.* 407, 731–748. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.039>
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M., 2010a. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.* 44, 4115–4126. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.032>
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M., 2010b. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.* 44, 4115–4126. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.05.032>
- Lopez, B., Ollivier, P., Togola, A., Baran, N., Ghestem, J.-P., 2015. Screening of French groundwater for regulated and emerging contaminants. *Sci. Total Environ.* 518–519, 562–573. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.110>
- Lukač Reberski, J., Terzić, J., Maurice, L.D., Lapworth, D.J., 2022. Emerging organic contaminants in karst groundwater: A global level assessment. *J. Hydrol.* 604, 127242. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2021.127242>
- Macwan, D.P., Dave, P.N., Chaturvedi, S., 2011. A review on nano-TiO₂ sol–gel type syntheses and its applications. *J. Mater. Sci.* 46, 3669–3686. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5378-y>
- Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., 2009. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today* 147, 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>
- Manyi-Loh, C., Mamphweli, S., Meyer, E., Okoh, A., 2018. Antibiotic Use in Agriculture and Its Consequential Resistance in Environmental Sources: Potential

Public Health Implications. *Molecules* 23, 795.
<https://doi.org/10.3390/molecules23040795>

Martínez-Morcillo, S., Rodríguez-Gil, J.L., Fernández-Rubio, J., Rodríguez-Mozaz, S., Míguez-Santiyán, M.P., Valdes, M.E., Barceló, D., Valcárcel, Y., 2020. Presence of pharmaceutical compounds, levels of biochemical biomarkers in seafood tissues and risk assessment for human health: Results from a case study in North-Western Spain. *Int. J. Hyg. Environ. Health* 223, 10–21.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2019.10.011>

Matamoros, V., Gutiérrez, R., Ferrer, I., García, J., Bayona, J.M., 2015. Capability of microalgae-based wastewater treatment systems to remove emerging organic contaminants: A pilot-scale study. *J. Hazard. Mater.* 288, 34–42.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.002>

Mathalon, A., Hill, P., 2014. Microplastic fibers in the intertidal ecosystem surrounding Halifax Harbor, Nova Scotia. *Mar. Pollut. Bull.* 81, 69–79.
<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.02.018>

McCance, W., Jones, O.A.H., Edwards, M., Surapaneni, A., Chadalavada, S., Currell, M., 2018. Contaminants of Emerging Concern as novel groundwater tracers for delineating wastewater impacts in urban and peri-urban areas. *Water Res.* 146, 118–133. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.013>

Meffe, R., de Bustamante, I., 2014. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Sci. Total Environ.* 481, 280–295. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.053>

Mello, F.V., Cunha, S.C., Fogaça, F.H.S., Alonso, M.B., Torres, J.P.M., Fernandes, J.O., 2022. Occurrence of pharmaceuticals in seafood from two Brazilian coastal areas: Implication for human risk assessment. *Sci. Total Environ.* 803, 149744.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149744>

Mohapatra, S., Huang, C.-H., Mukherji, S., Padhye, L.P., 2016. Occurrence and fate of pharmaceuticals in WWTPs in India and comparison with a similar study in the United States. *Chemosphere* 159, 526–535.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.047>

Mohapatra, S., Menon, N.G., Padhye, L.P., Tatiparti, S.S.V., Mukherji, S., 2021. Natural Attenuation of Pharmaceuticals in the Aquatic Environment and Role of Phototransformation, in: Kumar, M., Snow, D.D., Honda, R., Mukherjee, S. (Eds.), *Contaminants in Drinking and Wastewater Sources*, Springer Transactions in Civil and Environmental Engineering. Springer Singapore, Singapore, pp. 65–94.
https://doi.org/10.1007/978-981-15-4599-3_3

Moore, M.T., Greenway, S.L., Farris, J.L., Guerra, B., 2008. Assessing Caffeine as an Emerging Environmental Concern Using Conventional Approaches. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 54, 31–35. <https://doi.org/10.1007/s00244-007-9059-4>

Moran, M.J., Zogorski, J.S., Squillace, P.J., 2007. Chlorinated Solvents in Groundwater of the United States. *Environ. Sci. Technol.* 41, 74–81.
<https://doi.org/10.1021/es061553y>

- Moran, M.J., Zogorski, J.S., Squillace, P.J., 2005. MTBE and Gasoline Hydrocarbons in Ground Water of the United States. *Ground Water* 43, 615–627. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.0113.x>
- Morsi, R., Bilal, M., Iqbal, H.M.N., Ashraf, S.S., 2020. Laccases and peroxidases: The smart, greener and futuristic biocatalytic tools to mitigate recalcitrant emerging pollutants. *Sci. Total Environ.* 714, 136572. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136572>
- Mukherjee, A., Sarkar, S., Chakraborty, M., Duttagupta, S., Bhattacharya, A., Saha, D., Bhattacharya, P., Mitra, A., Gupta, S., 2021. Occurrence, predictors and hazards of elevated groundwater arsenic across India through field observations and regional-scale AI-based modeling. *Sci. Total Environ.* 759, 143511. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143511>
- Mukherjee, I., Singh, U.K., 2018. Groundwater fluoride contamination, probable release, and containment mechanisms: a review on Indian context. *Environ. Geochem. Health* 40, 2259–2301. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0096-x>
- Murray, K.E., Thomas, S.M., Bodour, A.A., 2010. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environ. Pollut.* 158, 3462–3471. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.08.009>
- Musolff, A., Leschik, S., Reinstorf, F., Strauch, G., Schirmer, M., Möder, M., 2007. Xenobiotics in groundwater and surface water of the city of Leipzig. *Grundwasser* 12, 217–231. <https://doi.org/10.1007/s00767-007-0033-x>
- Nagel, J.E., 1977. Paraben Allergy. *JAMA J. Am. Med. Assoc.* 237, 1594. <https://doi.org/10.1001/jama.1977.03270420062018>
- Naidu, R., Arias Espana, V.A., Liu, Y., Jit, J., 2016. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere* 154, 350–357. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.068>
- Nawaz, T., Sengupta, S., 2019a. Contaminants of Emerging Concern: Occurrence, Fate, and Remediation, in: *Advances in Water Purification Techniques*. Elsevier, pp. 67–114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814790-0.00004-1>
- Nawaz, T., Sengupta, S., 2019b. Contaminants of Emerging Concern: Occurrence, Fate, and Remediation, in: *Advances in Water Purification Techniques*. Elsevier, pp. 67–114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814790-0.00004-1>
- Nguyen, L.N., Hai, F.I., Kang, J., Price, W.E., Nghiem, L.D., 2013. Removal of emerging trace organic contaminants by MBR-based hybrid treatment processes. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 85, 474–482. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.014>
- Nguyen, T.-B., Bui, X.T., Vo, T.-D.-H., Cao, N.-D.-T., Dang, B.-T., Tra, V.-T., Tran, H.-T., Tran, L.-L., Ngo, H.H., 2020. Anaerobic membrane bioreactors for industrial wastewater treatment, in: *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*. Elsevier, pp. 167–196. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819852-0.00007-5>
- Nham, H.T.T., Greskowiak, J., Nödler, K., Rahman, M.A., Spachos, T., Rusteberg, B., Massmann, G., Sauter, M., Licha, T., 2015. Modeling the transport behavior of 16

emerging organic contaminants during soil aquifer treatment. *Sci. Total Environ.* 514, 450–458. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.096>

Nithin, A., Sundaramanickam, A., Hassanshahian, M., 2022. Microplastics as an Emerged Contaminant and Its Potential Treatment Technologies, in: Hashmi, M.Z. (Ed.), *Microplastic Pollution, Emerging Contaminants and Associated Treatment Technologies*. Springer International Publishing, Cham, pp. 447–465. https://doi.org/10.1007/978-3-030-89220-3_20

Noguera-Oviedo, K., Aga, D.S., 2016. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *J. Hazard. Mater.* 316, 242–251. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.058>

Noutsopoulos, C., Koumaki, E., Mamais, D., Nika, M.-C., Bletsou, A.A., Thomaidis, N.S., 2015. Removal of endocrine disruptors and non-steroidal anti-inflammatory drugs through wastewater chlorination: The effect of pH, total suspended solids and humic acids and identification of degradation by-products. *Chemosphere* 119, S109–S114. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.04.107>

Oishi, S., 2002. Effects of propyl paraben on the male reproductive system. *Food Chem. Toxicol.* 40, 1807–1813. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00204-1](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00204-1)

Okoye, C.O., Okeke, E.S., Okoye, K.C., Echude, D., Andong, F.A., Chukwudozie, K.I., Okoye, H.U., Ezeonyejiaku, C.D., 2022. Occurrence and fate of pharmaceuticals, personal care products (PPCPs) and pesticides in African water systems: A need for timely intervention. *Heliyon* 8, e09143. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09143>

Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J.A., 2011. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Sci. Total Environ.* 409, 4141–4166. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.08.061>

Ortiz de García, S., Pinto Pinto, G., García Encina, P., Irusta Mata, R., 2013. Consumption and occurrence of pharmaceutical and personal care products in the aquatic environment in Spain. *Sci. Total Environ.* 444, 451–465. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.057>

Pal, A., Gin, K.Y.-H., Lin, A.Y.-C., Reinhard, M., 2010. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci. Total Environ.* 408, 6062–6069. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.09.026>

Panno, S.V., Kelly, W.R., Scott, J., Zheng, W., McNeish, R.E., Holm, N., Hoellein, T.J., Baranski, E.L., 2019. Microplastic Contamination in Karst Groundwater Systems. *Groundwater* 57, 189–196. <https://doi.org/10.1111/gwat.12862>

Parlakidis, P., Rodriguez, M.S., Gikas, G.D., Alexoudis, C., Perez-Rojas, G., Perez-Villanueva, M., Carrera, A.P., Fernández-Cirelli, A., Vryzas, Z., 2022. Occurrence of Banned and Currently Used Herbicides, in Groundwater of Northern Greece: A Human Health Risk Assessment Approach. *Int. J. Environ. Res. Public. Health* 19, 8877. <https://doi.org/10.3390/ijerph19148877>

Peysson, W., Vulliet, E., 2013. Determination of 136 pharmaceuticals and hormones in sewage sludge using quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction

followed by analysis with liquid chromatography–time-of-flight-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1290, 46–61. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.03.057>

Phan, H.V., Hai, F.I., Kang, J., Dam, H.K., Zhang, R., Price, W.E., Broeckmann, A., Nghiem, L.D., 2014. Simultaneous nitrification/denitrification and trace organic contaminant (TrOC) removal by an anoxic–aerobic membrane bioreactor (MBR). *Bioresour. Technol.* 165, 96–104. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.094>

Phillips, P.J., Schubert, C., Argue, D., Fisher, I., Furlong, E.T., Foreman, W., Gray, J., Chalmers, A., 2015. Concentrations of hormones, pharmaceuticals and other micropollutants in groundwater affected by septic systems in New England and New York. *Sci. Total Environ.* 512–513, 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.067>

Piñon-Colin, T. de J., Rodriguez-Jimenez, R., Pastrana-Corral, M.A., Rogel-Hernandez, E., Wakida, F.T., 2018. Microplastics on sandy beaches of the Baja California Peninsula, Mexico. *Mar. Pollut. Bull.* 131, 63–71. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.03.055>

Postigo, C., Barceló, D., 2015. Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: Occurrence, fate and mitigation. *Sci. Total Environ.* 503–504, 32–47. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.019>

Pradhan, B., Chand, Sujata, Chand, Sasmita, Rout, P.R., Naik, S.K., 2023a. Emerging groundwater contaminants: A comprehensive review on their health hazards and remediation technologies. *Groundw. Sustain. Dev.* 20, 100868. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100868>

Pradhan, B., Chand, Sujata, Chand, Sasmita, Rout, P.R., Naik, S.K., 2023b. Emerging groundwater contaminants: A comprehensive review on their health hazards and remediation technologies. *Groundw. Sustain. Dev.* 20, 100868. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2022.100868>

Priyadarshini, A., Sahoo, M.M., Raut, P.R., Mahanty, B., Sahoo, N.K., 2021. Kinetic modelling and process engineering of phenolics microbial and enzymatic biodegradation: A current outlook and challenges. *J. Water Process Eng.* 44, 102421. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102421>

Puri, M., Gandhi, K., Kumar, M.S., 2023. Emerging environmental contaminants: A global perspective on policies and regulations. *J. Environ. Manage.* 332, 117344. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117344>

Real, F.J., Benitez, J.F., Acero, J.L., Casas, F., 2015. Comparison between chlorination and ozonation treatments for the elimination of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate and 2-phenoxyethanol in surface waters and secondary effluents: Comparison between chlorination and ozonation of emerging contaminants. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 90, 1400–1407. <https://doi.org/10.1002/jctb.4441>

Reemtsma, T., Alder, L., Banasiak, U., 2013. Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. *Water Res.* 47, 5535–5545. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.031>

- Ren, Z., Gui, X., Xu, X., Zhao, L., Qiu, H., Cao, X., 2021. Microplastics in the soil-groundwater environment: Aging, migration, and co-transport of contaminants – A critical review. *J. Hazard. Mater.* 419, 126455. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126455>
- Richards, L.A., Kumari, R., White, D., Parashar, N., Kumar, A., Ghosh, A., Kumar, S., Chakravorty, B., Lu, C., Civil, W., Lapworth, D.J., Krause, S., Polya, D.A., Gooddy, D.C., 2021. Emerging organic contaminants in groundwater under a rapidly developing city (Patna) in northern India dominated by high concentrations of lifestyle chemicals. *Environ. Pollut.* 268, 115765. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115765>
- Richardson, S.D., 2012. Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.* 84, 747–778. <https://doi.org/10.1021/ac202903d>
- Richardson, S.D., Ternes, T.A., 2011. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal. Chem.* 83, 4614–4648. <https://doi.org/10.1021/ac200915r>
- Rimayi, C., Odusanya, D., Weiss, J.M., de Boer, J., Chimuka, L., 2018. Contaminants of emerging concern in the Hartbeespoort Dam catchment and the uMngeni River estuary 2016 pollution incident, South Africa. *Sci. Total Environ.* 627, 1008–1017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.263>
- Rizvi, S.A.A., Saleh, A.M., 2018. Applications of nanoparticle systems in drug delivery technology. *Saudi Pharm. J.* 26, 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2017.10.012>
- Roberts, J., Kumar, A., Du, J., Hepplewhite, C., Ellis, D.J., Christy, A.G., Beavis, S.G., 2016. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. *Sci. Total Environ.* 541, 1625–1637. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.145>
- Rochman, C.M., Brookson, C., Bikker, J., Djuric, N., Earn, A., Bucci, K., Athey, S., Huntington, A., McIlwraith, H., Munno, K., De Frond, H., Kolomijeca, A., Erdle, L., Grbic, J., Bayoumi, M., Borrelle, S.B., Wu, T., Santoro, S., Werbowski, L.M., Zhu, X., Giles, R.K., Hamilton, B.M., Thaysen, C., Kaura, A., Klasios, N., Ead, L., Kim, J., Sherlock, C., Ho, A., Hung, C., 2019. Rethinking microplastics as a diverse contaminant suite. *Environ. Toxicol. Chem.* 38, 703–711. <https://doi.org/10.1002/etc.4371>
- Rout, P.R., Bhunia, P., Dash, R.R., 2017. Evaluation of kinetic and statistical models for predicting breakthrough curves of phosphate removal using dolomite-packed columns. *J. Water Process Eng.* 17, 168–180. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2017.04.003>
- Rout, P.R., Bhunia, P., Dash, R.R., 2014. Modeling isotherms, kinetics and understanding the mechanism of phosphate adsorption onto a solid waste: Ground burnt patties. *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1331–1342. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.04.017>
- Rout, Prangya R., Bhunia, P., Ramakrishnan, A., Surampalli, R.Y., Zhang, T.C., Tyagi, R.D., 2016. Sustainable Hazardous Waste Management/Treatment: Framework and Adjustments to Meet Grand Challenges, in: Wong, J.W.C., Surampalli, R.Y.,

Zhang, T.C., Tyagi, R.D., Selvam, A. (Eds.), Sustainable Solid Waste Management. American Society of Civil Engineers, Reston, VA, pp. 319–364.
<https://doi.org/10.1061/9780784414101.ch12>

Rout, Prangya Ranjan, Dash, R.R., Bhunia, P., 2016. Nutrient removal from binary aqueous phase by dolomite: Highlighting optimization, single and binary adsorption isotherms and nutrient release. *Process Saf. Environ. Prot.* 100, 91–107.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.01.001>

Rout, P.R., Mohanty, A., Aastha, Sharma, A., Miglani, M., Liu, D., Varjani, S., 2022. Micro- and nanoplastics removal mechanisms in wastewater treatment plants: A review. *J. Hazard. Mater. Adv.* 6, 100070.
<https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100070>

Sacher, F., Lange, F.T., Brauch, H.J., Blankenhorn, I., 2001. Pharmaceuticals in groundwaters analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *J. Chromatogr. A* 938, 199–210.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01266-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01266-3)

Salgado, R., Pereira, V.J., Carvalho, G., Soeiro, R., Gaffney, V., Almeida, C., Cardoso, V.V., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Ternes, T.A., Oehmen, A., Reis, M.A.M., Noronha, J.P., 2013. Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater. *J. Hazard. Mater.* 244–245, 516–527. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.039>

Samadder, S.R., Prabhakar, R., Khan, D., Kishan, D., Chauhan, M.S., 2017. Analysis of the contaminants released from municipal solid waste landfill site: A case study. *Sci. Total Environ.* 580, 593–601. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.003>

Sanganyado, E., Gwenzi, W., 2019. Antibiotic resistance in drinking water systems: Occurrence, removal, and human health risks. *Sci. Total Environ.* 669, 785–797.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.162>

Santos, I.R., Machado, M.I., Niencheski, L.F., Burnett, W., Milani, I.B., Andrade, C.F.F., Peterson, R.N., Chanton, J., Baisch, P., 2008. Major Ion Chemistry in a Freshwater Coastal Lagoon from Southern Brazil (Mangueira Lagoon): Influence of Groundwater Inputs. *Aquat. Geochem.* 14, 133–146. <https://doi.org/10.1007/s10498-008-9029-0>

Saucedo-Vence, K., Elizalde-Velázquez, A., Dublán-García, O., Galar-Martínez, M., Islas-Flores, H., SanJuan-Reyes, N., García-Medina, S., Hernández-Navarro, M.D., Gómez-Oliván, L.M., 2017a. Toxicological hazard induced by sucralose to environmentally relevant concentrations in common carp (*Cyprinus carpio*). *Sci. Total Environ.* 575, 347–357. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.230>

Saucedo-Vence, K., Elizalde-Velázquez, A., Dublán-García, O., Galar-Martínez, M., Islas-Flores, H., SanJuan-Reyes, N., García-Medina, S., Hernández-Navarro, M.D., Gómez-Oliván, L.M., 2017b. Toxicological hazard induced by sucralose to environmentally relevant concentrations in common carp (*Cyprinus carpio*). *Sci. Total Environ.* 575, 347–357. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.09.230>

Schäfer, A.I., Akanyeti, I., Semião, A.J.C., 2011. Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. *Adv. Colloid Interface Sci.* 164, 100–117. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.006>

- Scheurer, M., Brauch, H.-J., Lange, F.T., 2009. Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). *Anal. Bioanal. Chem.* 394, 1585–1594. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2881-y>
- Schriks, M., Heringa, M.B., van der Kooi, M.M.E., de Voogt, P., van Wezel, A.P., 2010. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality. *Water Res.* 44, 461–476. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.08.023>
- Schulz, M., Löffler, D., Wagner, M., Ternes, T.A., 2008a. Transformation of the X-ray Contrast Medium Iopromide In Soil and Biological Wastewater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7207–7217. <https://doi.org/10.1021/es800789r>
- Schulz, M., Löffler, D., Wagner, M., Ternes, T.A., 2008b. Transformation of the X-ray contrast medium iopromide in soil and biological wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 42, 7207–7217. <https://doi.org/10.1021/es800789r>
- Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., von Gunten, U., Wehrli, B., 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313, 1072–1077. <https://doi.org/10.1126/science.1127291>
- Selwe, K.P., Thorn, J.P.R., Desrousseaux, A.O.S., Dessent, C.E.H., Sallach, J.B., 2022. Emerging contaminant exposure to aquatic systems in the Southern African Development Community. *Environ. Toxicol. Chem.* 41, 382–395. <https://doi.org/10.1002/etc.5284>
- Serra-Roig, M.P., Jurado, A., Díaz-Cruz, M.S., Vázquez-Suñé, E., Pujades, E., Barceló, D., 2016a. Occurrence, fate and risk assessment of personal care products in river–groundwater interface. *Sci. Total Environ.* 568, 829–837. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.006>
- Serra-Roig, M.P., Jurado, A., Díaz-Cruz, M.S., Vázquez-Suñé, E., Pujades, E., Barceló, D., 2016b. Occurrence, fate and risk assessment of personal care products in river–groundwater interface. *Sci. Total Environ.* 568, 829–837. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.006>
- Shah, A.H., Rather, M.A., 2021. Pharmaceutical residues: New emerging contaminants and their mitigation by nano-photocatalysis. *Adv. Nano Res.* 10권, 397–414. <https://doi.org/10.12989/ANR.2021.10.4.397>
- Shemer, H., Kunukcu, Y.K., Linden, K.G., 2006. Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere* 63, 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.029>
- Shi, W., Wang, L., Rousseau, D.P.L., Lens, P.N.L., 2010. Removal of estrone, 17 α -ethinylestradiol, and 17 β -estradiol in algae and duckweed-based wastewater treatment systems. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 17, 824–833. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0301-7>
- Shrestha, S.L., Casey, F.X.M., Hakk, H., Smith, D.J., Padmanabhan, G., 2012. Fate and Transformation of an Estrogen Conjugate and Its Metabolites in Agricultural Soils. *Environ. Sci. Technol.* 46, 11047–11053. <https://doi.org/10.1021/es3021765>
- Sikdar, P.K., 2019. Problems and Challenges for Groundwater Management in South Asia, in: Sikdar, P.K. (Ed.), *Groundwater Development and Management*. Springer

International Publishing, Cham, pp. 1–18. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75115-3_1

Singh, B.N., Hidangmayum, A., Singh, A., Guru, A., Yashu, B.R., Singh, G.S., 2020. Effect of Emerging Contaminants on Crops and Mechanism of Toxicity, in: Lichtfouse, E. (Ed.), *Sustainable Agriculture Reviews 40, Sustainable Agriculture Reviews*. Springer International Publishing, Cham, pp. 217–241. https://doi.org/10.1007/978-3-030-33281-5_6

Singla, M., Díaz, J., Broto-Puig, F., Borrós, S., 2020. Sorption and release process of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) from different composition microplastics in aqueous medium: Solubility parameter approach. *Environ. Pollut.* 262, 114377. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114377>

Slack, R.J., Gronow, J.R., Voulvoulis, N., 2005. Household hazardous waste in municipal landfills: contaminants in leachate. *Sci. Total Environ.* 337, 119–137. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.07.002>

Snow, D.D., Cassada, D.A., Biswas, S., Malakar, A., D'Alessio, M., Carter, L.J., Johnson, R.D., Sallach, J.B., 2019. Detection, occurrence, and fate of emerging contaminants in agricultural environments (2019). *Water Environ. Res.* 91, 1103–1113. <https://doi.org/10.1002/wer.1204>

Snyder, S.A., Wert, E.C., Rexing, D.J., Zegers, R.E., Drury, D.D., 2006. Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone Sci. Eng.* 28, 445–460. <https://doi.org/10.1080/01919510601039726>

Soni, M.G., Taylor, S.L., Greenberg, N.A., Burdock, G.A., 2002. Evaluation of the health aspects of methyl paraben: a review of the published literature. *Food Chem. Toxicol.* 40, 1335–1373. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(02\)00107-2](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(02)00107-2)

Sorensen, J.P.R., Lapworth, D.J., Nkhuwa, D.C.W., Stuart, M.E., Goody, D.C., Bell, R.A., Chirwa, M., Kabika, J., Liemisa, M., Chibesa, M., Pedley, S., 2015. Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa. *Water Res.* 72, 51–63. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.002>

Sornalingam, K., McDonagh, A., Zhou, J.L., 2016. Photodegradation of estrogenic endocrine disrupting steroidal hormones in aqueous systems: Progress and future challenges. *Sci. Total Environ.* 550, 209–224. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.086>

Srivastava, V., Tyagi, A., 2017. Student personalities & impact of extrinsic factors to improve their academics and employability. *Pranjana J. Manag. Aware.* 20, 64. <https://doi.org/10.5958/0974-0945.2017.00007.3>

Stefanakis, A.I., Becker, J.A., 2020. A Review of Emerging Contaminants in Water: Classification, Sources, and Potential Risks, in: Management Association, I.R. (Ed.), *Waste Management*. IGI Global, pp. 177–202. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-1210-4.ch008>

Stuart, M., Lapworth, D., 2013. Emerging Organic Contaminants in Groundwater, in: Mukhopadhyay, S.C., Mason, A. (Eds.), *Smart Sensors for Real-Time Water Quality Monitoring, Smart Sensors, Measurement and Instrumentation*. Springer Berlin

Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 259–284. https://doi.org/10.1007/978-3-642-37006-9_12

Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A., 2012a. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ.* 416, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>

Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A., 2012b. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ.* 416, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>

Stuart, M., Lapworth, D., Crane, E., Hart, A., 2012c. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ.* 416, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>

Stuart, M.E., Lapworth, D.J., 2014. Transformation Products of Emerging Organic Compounds as Future Groundwater and Drinking Water Contaminants, in: Lambropoulou, D.A., Nollet, L.M.L. (Eds.), *Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment*. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, United Kingdom, pp. 65–86. <https://doi.org/10.1002/9781118339558.ch02>

Stuart, M.E., Lapworth, D.J., Thomas, J., Edwards, L., 2014. Fingerprinting groundwater pollution in catchments with contrasting contaminant sources using microorganic compounds. *Sci. Total Environ.* 468–469, 564–577. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.042>

Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., Yu, G., 2015. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerg. Contam.* 1, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2015.07.001>

Swartz, C.H., Reddy, S., Benotti, M.J., Yin, H., Barber, L.B., Brownawell, B.J., Rudel, R.A., 2006. Steroid estrogens, nonylphenol ethoxylate metabolites, and other wastewater contaminants in groundwater affected by a residential septic system on Cape Cod, MA. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4894–4902. <https://doi.org/10.1021/es052595+>

Tadda, M.A., Altaf, R., Gouda, M., Rout, P.R., Shitu, A., Ye, Z., Zhu, S., Liu, D., 2021. Impact of Saddle-Chips biocarrier on treating mariculture wastewater by moving bed biofilm reactor (MBBR): Mechanism and kinetic study. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 106710. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106710>

Tan, L., Zhang, C., Liu, F., Chen, P., Wei, X., Li, H., Yi, G., Xu, Y., Zheng, X., 2021. Three-compartment septic tanks as sustainable on-site treatment facilities? Watch out for the potential dissemination of human-associated pathogens and antibiotic resistance. *J. Environ. Manage.* 300, 113709. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113709>

Tappe, W., Groeneweg, J., Jantsch, B., 2002. [No title found]. *Biodegradation* 13, 3–10. <https://doi.org/10.1023/A:1016325527709>

Taylor, R.G., Scanlon, B., Döll, P., Rodell, M., van Beek, R., Wada, Y., Longuevergne, L., Leblanc, M., Famiglietti, J.S., Edmunds, M., Konikow, L., Green, T.R., Chen, J., Taniguchi, M., Bierkens, M.F.P., MacDonald, A., Fan, Y., Maxwell, R.M., Yechieli, Y., Gurdak, J.J., Allen, D.M., Shamsudduha, M., Hiscock, K., Yeh,

P.J.-F., Holman, I., Treidel, H., 2013. Ground water and climate change. *Nat. Clim. Change* 3, 322–329. <https://doi.org/10.1038/nclimate1744>

Techniques and Methods (Techniques and Methods), 2006. , Techniques and Methods.

Ternes, T., von Gunten, U., 2010. Editorial to special issue in *Water Research* Emerging contaminants in water. *Water Res.* 44, 351–351. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.015>

Ternes, T.A., Hirsch, R., 2000. Occurrence and Behavior of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2741–2748. <https://doi.org/10.1021/es991118m>

Tijani, J.O., Fatoba, O.O., Petrik, Leslie.F., 2013. A Review of Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds: Sources, Effects, Removal, and Detections. *Water. Air. Soil Pollut.* 224, 1770. <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1770-3>

Timchalk, C., 2006. Physiologically Based Pharmacokinetic Modeling of Organophosphorus and Carbamate Pesticides, in: *Toxicology of Organophosphate & Carbamate Compounds*. Elsevier, pp. 103–125. <https://doi.org/10.1016/B978-012088523-7/50010-7>

Topp, E., Metcalfe, C.D., Boxall, A.B., Lapen, D.R., 2010. Transport of PPCPs and Veterinary Medicines from Agricultural Fields following Application of Biosolids or Manure, in: Halden, R.U. (Ed.), *ACS Symposium Series*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 227–240. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1048.ch010>

Topp, E., Monteiro, S.C., Beck, A., Coelho, B.B., Boxall, A.B.A., Duenk, P.W., Kleywegt, S., Lapen, D.R., Payne, M., Sabourin, L., Li, H., Metcalfe, C.D., 2008. Runoff of pharmaceuticals and personal care products following application of biosolids to an agricultural field. *Sci. Total Environ.* 396, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.011>

Tosco, T., Sethi, R., 2018. Human health risk assessment for nanoparticle-contaminated aquifer systems. *Environ. Pollut.* 239, 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.041>

Tran, H.T., Lin, C., Bui, X.T., Itayama, T., Dang, B.T., Cheruiyot, N.K., Hoang, H.G., Vu, C.T., 2021. Bacterial community progression during food waste composting containing high dioctyl terephthalate (DOTP) concentration. *Chemosphere* 265, 129064. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129064>

Tran, N.H., Reinhard, M., Gin, K.Y.-H., 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Res.* 133, 182–207. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>

Tran, N.H., Urase, T., Ngo, H.H., Hu, J., Ong, S.L., 2013. Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants. *Bioresour. Technol.* 146, 721–731. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.07.083>

Trefry, M.G., Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, International Association of Hydrological Sciences, International Association of

- Hydrological Sciences (Eds.), 2008. Groundwater quality: securing groundwater quality in urban and industrial environments: GQ 07 ; selected and reviewed papers from the Groundwater Quality 2007 Conference held in Fremantle, Australia, 2 - 7 December 2007, IAHS publication. Presented at the GQ, IAHS Press, Wallingford, Oxfordshire.
- Unuofin, J.O., Okoh, A.I., Nwodo, U.U., 2019. Aptitude of Oxidative Enzymes for Treatment of Wastewater Pollutants: A Laccase Perspective. *Molecules* 24, 2064. <https://doi.org/10.3390/molecules24112064>
- Vaid, M., Mehra, K., Gupta, A., 2021. Microplastics as contaminants in Indian environment: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 68025–68052. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16827-6>
- Valdes-Abellan, J., Candela, L., Jiménez-Martínez, J., Saval-Pérez, J.M., 2013. Brackish groundwater desalination by reverse osmosis in southeastern Spain. Presence of emerging contaminants and potential impacts on soil-aquifer media. *Desalination Water Treat.* 51, 2431–2444. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.747506>
- Van der Gun, J., 2012. Groundwater and global change: trends, opportunities and challenges. UNESCO, Paris.
- Vélez, V.P.P., Esquivel-Hernández, G., Cipriani-Avila, I., Mora-Abril, E., Cisneros, J.F., Alvarado, A., Abril-Ulloa, V., 2019. Emerging Contaminants in Trans-American Waters. *Ambiente E Agua - Interdiscip. J. Appl. Sci.* 14, 1. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2436>
- Verliefde, A., Cornelissen, E., Amy, G., Van der Bruggen, B., van Dijk, H., 2007. Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration. *Environ. Pollut.* 146, 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.01.051>
- Vollmer, G., 2010. Disposal of Pharmaceutical Waste in Households – A European Survey, in: Kümmerer, K., Hempel, M. (Eds.), *Green and Sustainable Pharmacy*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 165–178. https://doi.org/10.1007/978-3-642-05199-9_11
- Vorland, C.J., Stremke, E.R., Moorthi, R.N., Hill Gallant, K.M., 2017. Effects of Excessive Dietary Phosphorus Intake on Bone Health. *Curr. Osteoporos. Rep.* 15, 473–482. <https://doi.org/10.1007/s11914-017-0398-4>
- Vryzas, Z., Papadakis, E.N., Vassiliou, G., Papadopoulou-Mourkidou, E., 2012. Occurrence of pesticides in transboundary aquifers of North-eastern Greece. *Sci. Total Environ.* 441, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.074>
- Vulliet, E., Cren-Olivé, C., 2011. Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environ. Pollut.* 159, 2929–2934. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.033>
- Wada, Y., van Beek, L.P.H., van Kempen, C.M., Reckman, J.W.T.M., Vasak, S., Bierkens, M.F.P., 2010. Global depletion of groundwater resources: GLOBAL GROUNDWATER DEPLETION. *Geophys. Res. Lett.* 37, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2010GL044571>

- Walls, D., Smith, P.G., Mansell, M.G., 1996. Pesticides in groundwater in Britain. *Int. J. Environ. Health Res.* 6, 55–62. <https://doi.org/10.1080/09603129609356873>
- Wanda, E., Nyoni, H., Mamba, B., Msagati, T., 2017. Occurrence of Emerging Micropollutants in Water Systems in Gauteng, Mpumalanga, and North West Provinces, South Africa. *Int. J. Environ. Res. Public. Health* 14, 79. <https://doi.org/10.3390/ijerph14010079>
- Wiegel, S., Aulinger, A., Brockmeyer, R., Harms, H., Löffler, J., Reincke, H., Schmidt, R., Stachel, B., von Tümpling, W., Wanke, A., 2004. Pharmaceuticals in the river Elbe and its tributaries. *Chemosphere* 57, 107–126. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.017>
- World Health Assembly, 72, 2019. Follow-up to the high-level meetings of the United Nations General Assembly on health-related issues: antimicrobial resistance: report by the Director-General. World Health Organization, Geneva.
- World Health Organization, 2020. GLASS methodology for surveillance of national antimicrobial consumption. World Health Organization, Geneva.
- World Health Organization, 2019. WHO Medicines, Vaccines and Pharmaceuticals (MVP) 2018 annual report: promoting access to safe, effective, quality and affordable essential medical products for all. World Health Organization, Geneva.
- World Health Organization, 2018. WHO report on surveillance of antibiotic consumption: 2016-2018 early implementation. World Health Organization, Geneva.
- Xia, T., Kovoichich, M., Brant, J., Hotze, M., Sempf, J., Oberley, T., Sioutas, C., Yeh, J.I., Wiesner, M.R., Nel, A.E., 2006. Comparison of the Abilities of Ambient and Manufactured Nanoparticles To Induce Cellular Toxicity According to an Oxidative Stress Paradigm. *Nano Lett.* 6, 1794–1807. <https://doi.org/10.1021/nl061025k>
- Xu, J., Zhang, Y., Zhou, C., Guo, C., Wang, D., Du, P., Luo, Y., Wan, J., Meng, W., 2014. Distribution, sources and composition of antibiotics in sediment, overlying water and pore water from Taihu Lake, China. *Sci. Total Environ.* 497–498, 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.07.114>
- Xuan, R., Blassengale, A.A., Wang, Q., 2008. Degradation of Estrogenic Hormones in a Silt Loam Soil. *J. Agric. Food Chem.* 56, 9152–9158. <https://doi.org/10.1021/jf8016942>
- Xue, W., Wu, C., Xiao, K., Huang, X., Zhou, H., Tsuno, H., Tanaka, H., 2010. Elimination and fate of selected micro-organic pollutants in a full-scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation. *Water Res.* 44, 5999–6010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.07.052>
- Yadav, K.K., Kumar, S., Pham, Q.B., Gupta, N., Rezanian, S., Kamyab, H., Yadav, S., Vymazal, J., Kumar, V., Tri, D.Q., Talaiekhosani, A., Prasad, S., Reece, L.M., Singh, N., Maurya, P.K., Cho, J., 2019. Fluoride contamination, health problems and remediation methods in Asian groundwater: A comprehensive review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 182, 109362. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.06.045>
- Yadav, Neelam, Rani, K., Yadav, S.S., Yadav, D.K., Yadav, V.K., Yadav, Nagesh, 2018. Soil and Water Pollution with Fluoride, Geochemistry, Food Safety Issues and

Reclamation-A Review. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* 7, 1147–1162.
<https://doi.org/10.20546/ijcmas.2018.705.140>

Ye, J., Chen, X., Chen, C., Bate, B., 2019. Emerging sustainable technologies for remediation of soils and groundwater in a municipal solid waste landfill site -- A review. *Chemosphere* 227, 681–702.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.053>

Zdarta, J., Meyer, A.S., Jesionowski, T., Pinelo, M., 2019. Multi-faceted strategy based on enzyme immobilization with reactant adsorption and membrane technology for biocatalytic removal of pollutants: A critical review. *Biotechnol. Adv.* 37, 107401.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.05.007>

Zdarta, J., Meyer, A.S., Jesionowski, T., Pinelo, M., 2018. Developments in support materials for immobilization of oxidoreductases: A comprehensive review. *Adv. Colloid Interface Sci.* 258, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.07.004>

Zhang, Z., Su, Y., Zhu, J., Shi, J., Huang, H., Xie, B., 2021. Distribution and removal characteristics of microplastics in different processes of the leachate treatment system. *Waste Manag.* 120, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.11.025>

Zhao, J.-L., Liu, Y.-S., Liu, W.-R., Jiang, Y.-X., Su, H.-C., Zhang, Q.-Q., Chen, X.-W., Yang, Y.-Y., Chen, J., Liu, S.-S., Pan, C.-G., Huang, G.-Y., Ying, G.-G., 2015. Tissue-specific bioaccumulation of human and veterinary antibiotics in bile, plasma, liver and muscle tissues of wild fish from a highly urbanized region. *Environ. Pollut.* 198, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.12.026>

Zhao, L., Zhang, F.-S., Wang, K., Zhu, J., 2009. Chemical properties of heavy metals in typical hospital waste incinerator ashes in China. *Waste Manag.* 29, 1114–1121. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.09.003>

Zheng, W., Wang, X., Tian, D., Jiang, S., Andersen, M.E., He, G., Crabbe, M.J.C., Zheng, Y., Zhong, Y., Qu, W., 2013. Water pollutant fingerprinting tracks recent industrial transfer from coastal to inland China: A case study. *Sci. Rep.* 3, 1031. <https://doi.org/10.1038/srep01031>

Zheng, W., Wiles, K.N., Holm, N., Deppe, N.A., Shipley, C.R., 2014. Uptake, Translocation, and Accumulation of Pharmaceutical and Hormone Contaminants in Vegetables, in: Myung, K., Satchivi, N.M., Kingston, C.K. (Eds.), *ACS Symposium Series*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 167–181. <https://doi.org/10.1021/bk-2014-1171.ch009>

Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompare, B., Širok, B., Blažeka, Ž., Heath, E., 2013. Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrason. Sonochem.* 20, 1104–1112. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.12.003>

Καρατζάς Γ., ‘Ροή υπόγειων υδάτων και μεταφορά ρύπων’, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005.